

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 DÉCEMBRE 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** adresse ampliation du Décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de *M. J. Hadamard* pour occuper, dans la Section de Géométrie, la place vacante par le décès de *M. H. Poincaré*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, **M. J. HADAMARD** prend place parmi ses Confrères.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces de translation.*

Note de M. **GASTON DARBOUX**.

A l'occasion sans doute de ses études sur les surfaces minima, Sophus Lie a été amené à considérer une classe générale de surfaces auxquelles il a donné le nom de *surfaces de translation* et qui sont engendrées de deux manières différentes par la translation d'une courbe invariable de forme. Elles peuvent être définies par des équations telles que les suivantes :

$$(1) \quad x = f(t) + f_1(t_1), \quad y = \varphi(t) + \varphi_1(t_1), \quad z = \psi(t) + \psi_1(t_1),$$

où  $f, f_1, \dots$  désignent des fonctions d'une seule variable. Les courbes dont la translation engendre la surface s'obtiennent en donnant une valeur constante, soit à  $t$ , soit à  $t_1$ . Quand ces deux courbes sont isotropes, la surface est minima.

Dans un Mémoire intitulé : *Bestimmung aller Flächen die in mehrfacher Weise durch Translationsbewegung einer Curve erzeugt werden*, et inséré en 1882 aux *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab*, Lie s'est proposé de rechercher les surfaces qui peuvent, de deux ou de plusieurs manières, être représentées par un système d'équations de la forme (1), et il a obtenu la solution complète de cette belle et difficile question. Henri Poincaré est revenu sur ce sujet à deux reprises différentes : d'abord dans un Mémoire intitulé : *Remarques diverses sur les fonctions abéliennes* et inséré, en 1895, au Tome I (5<sup>e</sup> série) du *Journal de Mathématiques pures et appliquées* de notre confrère M. Jordan, puis dans son Mémoire *Sur les surfaces de translation et les fonctions abéliennes*, inséré en 1901 au Tome XXIX du *Bulletin de la Société mathématique de France*.

Je me propose de donner ici une solution nouvelle du même problème qui n'exige aucune connaissance de la théorie des fonctions abéliennes et me paraît se recommander par une grande simplicité.

On peut évidemment le formuler comme il suit :

Déterminer quatre systèmes de trois fonctions  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  d'une même variable tels que les trois équations

$$(2) \quad \sum_1^4 X_i = 0, \quad \sum_1^4 Y_i = 0, \quad \sum_1^4 Z_i = 0$$

se réduisent à deux distinctes et laissent, par suite, subsister comme arbitraires deux des quatre variables dont dépendent les douze fonctions.

A chaque solution des équations (2) correspondent même, il ne sera pas inutile de le remarquer, trois solutions du problème qui seront respectivement fournies par les équations

$$(3) \quad \begin{cases} x = X_1 + X_2 = -X_3 - X_4, \\ y = Y_1 + Y_2 = -Y_3 - Y_4, \\ z = Z_1 + Z_2 = -Z_3 - Z_4; \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} x = X_1 + X_3 = -X_2 - X_4, \\ y = Y_1 + Y_3 = -Y_2 - Y_4, \\ z = Z_1 + Z_3 = -Z_2 - Z_4; \end{cases}$$

$$(5) \quad \begin{cases} x = X_1 + X_4 = -X_2 - X_3, \\ y = Y_1 + Y_4 = -Y_2 - Y_3, \\ z = Z_1 + Z_4 = -Z_2 - Z_3. \end{cases}$$

Pour résoudre les équations (2) dans les conditions qui ont été indiquées,



différentions-les et posons

$$(6) \quad \frac{dY_i}{dX_i} = x_i, \quad \frac{dZ_i}{dX_i} = y_i.$$

Nous admettrons dans la suite que  $x_i$  n'est pas une constante. Comme en combinant linéairement les équations (2) on peut toujours remplacer  $x_i$  par la fraction rationnelle à coefficients constants

$$\frac{a + bx_i + cy_i}{a_1 + b_1x_i + c_1y_i},$$

on voit que l'on peut toujours supposer  $x_i$  variable, à moins que  $y_i$  et  $x_i$  ne soient constants tous les deux, auquel cas la courbe  $(C_i)$  décrite par le point  $(X_i, Y_i, Z_i)$  serait une droite *de direction fixe* et ne pourrait qu'engendrer un cylindre par sa translation. Pour une telle surface, le problème que nous avons à résoudre ne se pose même pas.

Nous pourrions donc, dans ce qui va suivre, regarder  $x_i$  comme variable et admettre que  $X_i, Y_i, Z_i$  sont des fonctions de  $x_i$ . Alors la différentiation des équations (2) nous donnera les trois équations

$$(7) \quad \sum_1^4 dX_i = 0, \quad \sum_1^4 x_i dX_i = 0, \quad \sum_1^4 y_i dX_i = 0,$$

$y_i$  étant comme les  $X_i, Y_i, Z_i$  une fonction  $f_i(x_i)$  de  $x_i$ .

Pour que ces trois équations se réduisent à deux, il faut qu'on retrouve la troisième en ajoutant les deux premières après les avoir multipliées par des quantités convenablement choisies  $p$  et  $q$ , c'est-à-dire que l'on ait

$$(8) \quad p + qx_i = y_i = f_i(x_i).$$

Car il suffit de choisir  $p$  et  $q$  de telle manière que les coefficients de  $dX_1, dX_2$ , par exemple, soient nuls. Ceux de  $dX_3, dX_4$  devront l'être aussi.

Au reste, les équations (8) ont une origine géométrique évidente. Elles expriment que les tangentes aux quatre courbes  $(C_i)$  sont dans le plan tangent

$$(9) \quad dZ = p dX + q dY,$$

à l'une quelconque des trois surfaces représentées par les équations (3), (4), (5).

Les équations (8) peuvent être considérées comme déterminant chaque

variable  $x_i$  en fonction de  $p$  et de  $q$  <sup>(1)</sup>. On en déduit par différentiation

$$(10) \quad (f_i - q) dx_i = dp + x_i dq,$$

et par suite  $x_i$  satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(11) \quad \frac{\partial x_i}{\partial q} = x_i \frac{\partial x_i}{\partial p},$$

qui joue un rôle essentiel dans notre analyse.

Comme  $X_i$  est une fonction de  $x_i$ , on en déduit d'abord que l'on aura aussi

$$(12) \quad \frac{\partial X_i}{\partial q} = x_i \frac{\partial X_i}{\partial p},$$

ce qui donnera

$$(13) \quad dX_i = \frac{\partial X_i}{\partial p} (dp + x_i dq).$$

Substituons ces valeurs de  $dX_i$  dans les deux premières équations (4), la troisième n'ayant pas à intervenir puisqu'elle est une conséquence des deux autres. Nous aurons quatre équations qui se réduiront aux trois suivantes :

$$(14) \quad \sum \frac{\partial X_i}{\partial p} = 0, \quad \sum x_i \frac{\partial X_i}{\partial p} = 0, \quad \sum x_i^2 \frac{\partial X_i}{\partial p} = 0,$$

auxquelles il faudra joindre les équations (12).

Posons d'une manière générale

$$(15) \quad \sum x_i^h \frac{\partial X_i}{\partial p} = A_h,$$

nos équations (14) pourront s'écrire

$$(16) \quad A_0 = 0, \quad A_1 = 0, \quad A_2 = 0.$$

Nous allons établir des relations très simples entre les  $A_h$ .

En tenant compte de l'équation (12), on a évidemment

$$\sum x_i^h \frac{\partial X_i}{\partial q} = \sum x_i^{h+1} \frac{\partial X_i}{\partial p} = A_{h+1}.$$

Différentions les deux membres de cette équation par rapport à  $p$ . Nous

---

(1) On écartera facilement le cas où  $p$  serait fonction de  $q$  et où, par conséquent, la surface cherchée serait développable.



aurons

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \sum x_i^h \frac{\partial X_i}{\partial q} \right) = \frac{\partial A_{h+1}}{\partial p}.$$

Mais le premier membre,  $X_i$  étant fonction de  $x_i$ , peut évidemment s'écrire

$$\frac{\partial}{\partial q} \left( \sum x_i^h \frac{\partial X_i}{\partial p} \right) = \frac{\partial A_h}{\partial q}.$$

On aura donc, pour toutes les valeurs positives ou négatives de  $h$ ,

$$(17) \quad \frac{\partial A_h}{\partial q} = \frac{\partial A_{h+1}}{\partial p}.$$

Faisons, par exemple,  $h = 2$ , il viendra, en vertu de la dernière équation (16),

$$(18) \quad \frac{\partial A_3}{\partial p} = 0, \quad A_3 = \mathcal{F}(q).$$

On aurait ensuite

$$\frac{\partial A_3}{\partial q} = \frac{\partial A_4}{\partial p},$$

ce qui donnerait

$$A_4 = p \mathcal{F}'(q) + \mathcal{F}'_1(q_1).$$

En continuant de la même manière, on trouverait pour  $A_h$  un polynome de degré  $h - 3$  par rapport à  $p$  dont les coefficients seraient fonctions de  $q$ . Mais on peut, dans l'équation (14), faire d'autres hypothèses sur  $h$ , par exemple  $h = 0$ . Il vient alors

$$\frac{\partial A_{-1}}{\partial q} = 0,$$

ce qui donne

$$(19) \quad A_{-1} = \mathcal{G}(p).$$

Cette nouvelle relation, jointe à la précédente (18), va nous donner la solution cherchée.

Soit en effet

$$(20) \quad \theta(x) = x^4 + ax^3 + bx^2 + cx + e$$

l'équation du quatrième degré qui a pour racines  $x_1, x_2, x_3, x_4$ . Remplaçons-y  $x$  par  $x_i$ , multiplions-la par  $x_i^h \frac{\partial X_i}{\partial p}$  et faisons la somme des résultats obtenus. Nous aurons

$$A_{h+4} + aA_{h+3} + bA_{h+2} + cA_{h+1} + eA_h = 0.$$

Quatre équations de ce genre, appliquées à quatre valeurs de  $h$ , permettraient de trouver les valeurs de  $a, b, c, e$  en fonction des quantités  $A_h$  dont les expressions en  $p$  et  $q$  s'obtiennent facilement comme nous l'avons indiqué. Nous allons voir qu'il suffit d'employer seulement celle qui correspond à la valeur  $h = -1$ .

On a alors en effet,  $A_0, A_1, A_2$  étant nuls,

$$e = -\frac{A_3}{A_{-1}} = -\frac{\mathfrak{F}(q)}{\mathfrak{G}(p)},$$

ce qui donne

$$(21) \quad x_1, x_2, x_3, x_4 = \frac{\mathfrak{F}(q)}{\mathfrak{G}(p)}.$$

Reportons-nous aux équations (2). Leur forme ne changera pas évidemment si l'on remplace la seconde par

$$\Sigma Y_i - h X_i = 0.$$

Cela revient à remplacer  $x_i$  par  $x_i - h$ . Alors l'équation (8) nous montre qu'il faut remplacer  $p$  par  $p + qh$  et garder la valeur de  $q$ .

Dans ce changement, la valeur de la dérivée  $\frac{\partial X_i}{\partial p}$  ne change pas. Quant à celle de  $A_3$ , elle devient

$$\sum (x_i - h)^3 \frac{\partial X_i}{\partial p} = A_3 - 3hA_2 + 3h^2A_1 - h^3A_0,$$

et ne change pas non plus puisque  $A_0, A_1, A_2$  sont nuls en vertu des équations (14). L'équation (21) est donc remplacée par la suivante

$$(22) \quad (x_1 - h)(x_2 - h)(x_3 - h)(x_4 - h) = \frac{-\mathfrak{F}(q)}{\mathfrak{G}(p + qh, h)},$$

que nous écrirons, pour plus de commodité, en remplaçant  $\mathfrak{F}$  par  $\frac{1}{G}$  et  $\mathfrak{G}$  par  $-\frac{1}{F}$ , sous la forme suivante

$$(23) \quad (x_1 - h)(x_2 - h)(x_3 - h)(x_4 - h) = \frac{F(p + qh, h)}{G(q)},$$

et qui doit avoir lieu pour toutes les valeurs de  $h$ .

F et G sont des fonctions inconnues; mais on peut les déterminer comme il suit:

Différentions cinq fois par rapport à  $h$  les deux membres de l'équation (23). Si, pour la simplicité des notations, nous considérons F comme



dépendante des seules variables  $p' = p + qh$  et  $h$ , nous aurons

$$0 = q^5 \frac{\partial^5 F}{\partial p'^5} + 5q^4 \frac{\partial^5 F}{\partial p'^4 \partial h} + 10q^3 \frac{\partial^5 F}{\partial p'^3 \partial h^2} + 10q^2 \frac{\partial^5 F}{\partial p'^2 \partial h^3} + 5q \frac{\partial^5 F}{\partial p' \partial h^4} + \frac{\partial^5 F}{\partial h^5}.$$

Cette équation doit avoir lieu quel que soit  $q$ . Les coefficients des diverses puissances de cette variable doivent donc être nuls et, par suite, la fonction  $F$  doit être un polynôme entier du quatrième degré par rapport aux variables  $p'$  et  $h$ .

Ce résultat nous suffit. On en déduit d'abord que  $G(q)$  est le coefficient de la plus haute puissance de  $h$  dans le polynôme  $F(p + qh, h)$ . Et l'on voit ensuite que, si l'on fait  $h = x_i$ ,  $p + qh$  devenant égal à  $y_i$  en vertu de la formule (8), on a la relation

$$(24) \quad F(y_i, x_i) = 0,$$

qui représente une courbe du quatrième degré, lorsqu'on y regarde  $x_i, y_i$  comme les coordonnées d'un point du plan.

Si l'on y remplace  $x_i, y_i$  par leurs valeurs (6), l'équation (24) devient

$$(24 \text{ bis}) \quad F\left(\frac{dZ_i}{dX_i}, \frac{dY_i}{dX_i}\right) = 0,$$

et nous conduit immédiatement au résultat fondamental de Lie :

*Les parallèles menées par un point fixe aux tangentes de l'une quelconque des courbes  $(C_i)$  sont les génératrices d'un cône algébrique du quatrième ordre.*

Pour achever la solution du problème, il ne reste plus qu'à déterminer les fonctions  $X_i, Y_i, Z_i$ . On y parvient comme il suit :

Aux trois équations (14) joignons la suivante :

$$(25) \quad \sum x_i^3 \frac{\partial X_i}{\partial p} = \frac{1}{G(q)},$$

où nous avons tenu compte du changement de notations par lequel on passe de l'équation (22) à l'équation (23). Si nous posons

$$\frac{\theta(x)}{x - x_i} = x^3 + \lambda x^2 + \mu x + \nu,$$

et que nous ajoutons à l'équation (25) les équations (14), après les avoir multipliées respectivement par  $\nu, \mu, \lambda$ , il viendra

$$\theta'(x_i) \frac{\partial X_i}{\partial p} = \frac{1}{G(q)},$$

et alors l'équation (13) nous donnera

$$(26) \quad dX_i = \frac{dp + x_i dq}{\theta'(x_i) G(q)}.$$

Or, si l'on différentie l'équation

$$F(p + qx, x) = G(q) \theta(x) = 0,$$

qui détermine  $x_i$  et si l'on remplace ensuite  $x$  par  $x_i$ , il vient

$$G(q) \theta'(x_i) dx_i + \frac{\partial}{\partial y_i} F(y_i, x_i) (dp + x_i dq) = 0.$$

Portons la valeur de  $dp + x_i dq$  dans l'équation (26). Nous trouverons

$$dX_i = - \frac{dx_i}{\frac{\partial}{\partial y_i} F(y_i, x_i)} = \frac{dy_i}{\frac{\partial}{\partial x_i} F(y_i, x_i)}.$$

Si nous tenons compte des relations (6), nous voyons que l'on peut écrire

$$(27) \quad dX_i = \frac{dx_i}{\frac{\partial}{\partial y_i} F(y_i, x_i)}, \quad dY_i = \frac{x_i dx_i}{\frac{\partial}{\partial y_i} F(y_i, x_i)}, \quad dZ_i = \frac{y_i dx_i}{\frac{\partial}{\partial y_i} F(y_i, x_i)}.$$

Ainsi les  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  sont les trois intégrales abéliennes de première espèce attachées à la courbe représentée par l'équation (24). Remarquons d'ailleurs qu'en reprenant notre démonstration en sens inverse, on établirait pour cette courbe le théorème d'Abel, dont nous n'avons pas, par conséquent, à faire état.

Les résultats que nous avons obtenus s'appliquent quand la courbe du quatrième ordre se décompose. Nous allons dire quelques mots des divers cas qui peuvent se présenter. Remarquons d'abord que nous pouvons parler indifféremment, soit de cette courbe, soit du cône engendré par les parallèles menées d'un point fixe aux tangentes des courbes  $(C_i)$ .

Supposons d'abord que ce cône se décompose en un plan et un cône indécomposable du troisième ordre. Une des courbes  $(C_i)$  sera plane, mais il n'y aura, comme dans le cas général, que deux modes de génération pour chacune des trois surfaces représentées par les équations (3), (4), (5).

Si le cône se décompose en deux cônes du second degré qui soient eux-mêmes indécomposables, il est facile de mettre en évidence, pour une des trois surfaces représentées par les équations (3), (4), (5), une infinité



de modes de génération. Soit alors en effet

$$F(y, x) = A(y, x) B(y, x),$$

A et B désignant les facteurs du second degré, et supposons que les courbes  $(C_1)$ ,  $(C_2)$  par exemple correspondent aux solutions de l'équation

$$A(y, x) = 0,$$

alors on aura

$$(28) \quad A(y_1, x_1) = 0, \quad A(y_2, x_2) = 0, \quad B(y_3, x_3) = 0, \quad B(y_4, x_4) = 0.$$

Les intégrales relatives à l'une ou à l'autre des deux courbes  $(C_1)$ ,  $(C_2)$  sont données par les formules

$$(29) \quad \frac{dX_i}{1} = \frac{dY_i}{x_i} = \frac{dZ_i}{y_i} = \frac{1}{B(y_i, x_i)} \frac{dx_i}{\frac{\partial}{\partial y_i} A(y_i, x_i)}.$$

On voit immédiatement qu'elles ne changeront pas si l'on substitue au polynôme  $A(x, y) B(y, x)$  le suivant

$$A(y, x) [B(y, x) - \rho A(y, x)],$$

où  $\rho$  désigne une constante arbitraire.

L'introduction de cette constante change évidemment l'expression des intégrales  $X_3, Y_3, Z_3, X_4, Y_4, Z_4$ , de sorte qu'à un même couple de courbes  $(C_1), (C_2)$  correspondent une infinité de couples  $(C_3), (C_4)$ .

Ainsi celle des trois surfaces qui est représentée par l'équation (3) admet une infinité de modes de génération. Comme on peut, en général, choisir trois valeurs de  $\rho$  pour lesquelles le polynôme

$$B(y, x) - \rho A(y, x)$$

se décompose en deux facteurs linéaires, on voit que, dans l'ensemble simplement infini de ces divers modes de génération, il y en aura trois, en général, pour lesquels  $(C_3), (C_4)$  seront des courbes planes.

Nous nous bornerons à ces remarques sur les cas particuliers qui peuvent se présenter. La méthode que nous avons suivie permettra de les étudier sans difficulté.

PHYSIQUE. — *Appareil électrique mesureur du temps pour la comparaison de deux phénomènes périodiques.* Note de M. G. LIPPMANN.

Souvent il est nécessaire de comparer entre eux avec précision deux mouvements périodiques, les marches de deux horloges astronomiques, par exemple. On a recours dans ce cas à la méthode bien connue des coïncidences. L'appareil que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie résout le même problème avec non moins de précision, mais d'une manière plus commode et plus rapide, il résout en même temps d'autres problèmes analogues dont la méthode des coïncidences ne donne pas la solution.

Cet appareil se compose essentiellement d'un axe  $O$  qui tourne d'un mouvement uniforme, sous l'action d'un moteur approprié, en faisant un tour en  $T$  secondes. Cet axe porte une tige métallique électrisée, laquelle, en passant, vient toucher un contact étroit  $\alpha$  et produit ainsi un courant électrique de très courte durée. Le moment où le contact se produit dépend de la position de  $\alpha$ , et l'on peut le faire varier à volonté et d'une manière continue en disposant du contact  $\alpha$ . Ce contact peut être déplacé à volonté, à l'aide d'une manette que tient l'opérateur et amené en tel point qu'on voudra du cercle décrit par le bras électrisé.

Un deuxième contact  $\beta$ , commandé par une deuxième manette, indépendante de la première, permet de même d'obtenir un deuxième courant électrique instantané. On remarque dès lors qu'une fois  $\alpha$  et  $\beta$  mis en place, l'intervalle de temps qui sépare les deux courants instantanés se lit sans difficulté sur l'appareil. Si, par exemple, la durée de révolution  $T$  est d'une seconde, et si l'angle  $\alpha O \beta$  est égal aux  $\frac{37}{100}$  de la circonférence, l'intervalle de temps en question est de 0,37 seconde.

Pour fixer les idées, indiquons quelques applications de cet appareil.

1° *Comparaison de deux horloges sidérales.* — Supposons qu'on veuille comparer entre elles deux horloges sidérales  $A$  et  $B$ . On réglera la vitesse de rotation de façon que le bras électrisé fasse un tour par seconde : l'observateur entend alors les battements de l'horloge qui se succèdent à un intervalle d'une seconde; d'autre part, les courants fournis par le contact  $\alpha$  donnent dans un téléphone une série de coups secs qui se succèdent avec le même intervalle. L'observateur joue alors de la manette qui commande  $\alpha$  jusqu'à ce que les deux séries de chocs, au lieu d'être décalées l'une par rapport à l'autre, coïncident constamment et à chaque seconde : l'oreille cons-



tate qu'il y a simultanément entre les battements de l'horloge et le passage du bras électrisé sur  $\alpha$ . Disons, pour abréger, que le contact  $\alpha$  est « mis à l'heure » sur l'horloge A.

D'autre part, on dispose du contact  $\beta$ , indépendant de  $\alpha$ , pour le mettre à l'heure sur l'horloge C. Cela fait, et les deux mises à l'heure étant réalisées simultanément, la mesure est terminée; il ne reste plus qu'à lire la distance angulaire entre  $\alpha$  et  $\beta$  pour avoir le retard d'une des deux horloges sur l'autre : il serait de  $0^s,37$  dans l'exemple numérique cité plus haut.

Il est prudent de faire les deux mises à l'heure simultanément, ou coup sur coup, afin d'éliminer l'influence que pourrait avoir une petite variation du moteur qui fait tourner le bras métallique.

On remarquera que l'observateur est ici maître, en jouant de la manette, de produire la coïncidence à son gré : il la modifie, la perfectionne à loisir, la fait se reproduire plusieurs secondes de suite, et il n'est pas obligé de compter les secondes. Il n'en est pas de même dans la méthode des coïncidences habituellement en usage : là, l'observateur est obligé de guetter une coïncidence; il entend l'écart du battement diminuer peu à peu pour passer par zéro et recroître ensuite; le moment de la coïncidence reste dans sa mémoire et il le fixe en comptant les secondes; s'il a un doute il lui faut attendre la coïncidence suivante. Il me paraît plus avantageux de produire quand on le veut la coïncidence, de la perfectionner et de la maintenir pendant  $n$  secondes de suite, sans avoir recours à sa mémoire et sans se préoccuper de compter les secondes.

Dans l'exemple précédent, on suppose que la « mise à l'heure » était faite par l'oreille; mais, dans d'autres cas, on pourra la faire visuellement. Le contact bref en  $\alpha$  allume, pendant un temps très court, une lampe électrique de 2 volts, et l'on utilise l'éclair ainsi produit pour illuminer le balancier de l'horloge  $\alpha$ ; on joue de la manette jusqu'à ce que ledit balancier soit éclairé au moment de son passage par la verticale; même opération pour le contact  $\beta$  et l'horloge B; l'angle  $\alpha O \beta$  donne alors l'intervalle de temps qui sépare les deux passages par la verticale.

On compare deux chronomètres comme on compare deux horloges, par signaux acoustiques, ou bien visuellement, en mettant à l'heure sur le passage des balanciers par leur position d'équilibre. Il peut y avoir avantage dans ce cas à se servir de la méthode des éclairs. En effet, l'amplitude des oscillations du balancier d'un chronomètre varie, comme on le sait, d'une manière irrégulière et considérable; il s'ensuit que le moment où a lieu le signal acoustique donné par l'instrument ne se produit pas toujours dans la

même phase de l'oscillation et que, quand bien même le balancier passerait par sa position à des intervalles de temps parfaitement égaux, les échappements et les bruits des battements se produiraient avec des retards irréguliers. Mieux vaut donc opérer directement sur le balancier, en visant son passage par la position d'équilibre.

*2° Réception des signaux de la tour Eiffel.* — L'observateur se propose de mesurer le retard de ces signaux sur les battements de la pendule. Il met à l'heure le contact  $\alpha$  sur sa pendule, le contact  $\beta$  sur les signaux rythmés de la tour Eiffel. L'angle  $\alpha O \beta$  mesure la fraction de seconde qu'on désire connaître.

*3° Émission des signaux horaires.* — Une des horloges de l'Observatoire émet périodiquement un signal qui déclenche l'onde hertziennne en passant par plusieurs intermédiaires.

Il y a lieu de tenir compte d'abord de la correction  $\rho$  qu'il faut faire subir à l'indication de l'horloge pour avoir l'heure de Paris, correction calculée à l'Observatoire. Il faut, en outre, tenir compte de la somme  $\sigma$  des retards qui se produisent dans les relais et autres organes interposés entre l'horloge et l'antenne, somme qu'on mesure par des expériences spéciales. Telle est du moins la méthode qu'on applique actuellement.

Avec l'appareil tournant décrit plus haut, on opérerait de la manière suivante : l'opérateur met le contact  $\alpha$  à l'heure sur l'horloge de l'Observatoire; un second contact  $\alpha'$  est maintenu à une distance angulaire du premier égale à  $\rho$ , de sorte que les sons donnés au téléphone par  $\alpha'$  coïncident avec la seconde exacte de l'heure de Paris. Enfin, l'observateur dispose d'un contact  $\beta$  qui déclenche les ondes hertziennes à travers les intermédiaires habituels; il déplace à l'aide d'une manette le contact  $\beta$  jusqu'à ce que les signaux émis par la tour Eiffel, qu'il entend au téléphone, coïncident exactement pour l'oreille avec les secondes marquées par  $\alpha'$ . Dès lors, grâce au réglage de  $\alpha'$ , qui donne la seconde exacte, grâce au réglage de  $\beta$ , qui met la tour Eiffel à l'heure sur  $\alpha'$ , les corrections  $\rho$  et  $\sigma$  sont faites par l'appareil lui-même, et les ondes hertziennes partent à l'heure exacte de Paris.

En résumé, dans l'appareil tournant décrit plus haut, chaque point du bras électrisé décrit une circonférence qui est un axe du temps parcouru d'une manière *continue*; et, en vertu de cette continuité, l'appareil sert à mesurer des intervalles de temps comme un rapporteur sert à mesurer des angles.



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la recherche et le dosage du phosphore blanc libre dans le sesquisulfure de phosphore.* Note de M. TH. SCHLÆSING fils.

Le sesquisulfure de phosphore doit, dans la fabrication des allumettes, être exempt de phosphore blanc; son emploi vise, en effet, à proscrire complètement ce dernier corps pour raison d'hygiène. Il y a par suite une réelle utilité à savoir reconnaître et doser les petites quantités de phosphore blanc qu'est susceptible de renfermer un sesquisulfure commercial.

On a proposé, pour y parvenir, divers moyens, fondés notamment sur la décharge de l'électroscope par conductibilité de l'air contenant de la vapeur de phosphore (Chenk-Scharss) ou encore sur les caractères (phosphorescence et combustion avec flamme verte donnant de l'acide phosphorique) d'un courant d'hydrogène ayant passé sur le sesquisulfure examiné (LÉO VIGNON, *Comptes rendus*, 1905).

Il semble bien que ces moyens, fort intéressants d'ailleurs, ne doivent guère fournir une détermination quantitative un peu précise du phosphore blanc. Quoi qu'il en soit, j'ai cherché à réaliser autrement une telle détermination.

L'emploi des dissolvants a été considéré en l'espèce comme ne menant à rien. Effectivement, si l'on utilise un bon dissolvant du phosphore, par exemple le sulfure de carbone, qui dissout très bien aussi le sesquisulfure, il arrive qu'après élimination du dissolvant on n'est pas beaucoup plus avancé qu'auparavant : on se trouve en présence d'un résidu comprenant, avec le phosphore blanc, la totalité ou une grande partie du sesquisulfure.

Mais il m'a semblé que si, au lieu d'un bon dissolvant du phosphore et du sesquisulfure, on choisissait un médiocre dissolvant, c'est-à-dire un liquide dans lequel le sesquisulfure et même aussi le phosphore ne présenteraient qu'une faible solubilité, le résultat serait tout différent. En s'y prenant convenablement, on ferait passer dans le liquide, avec très peu de sesquisulfure, la totalité du phosphore blanc, celui-ci étant par hypothèse très peu abondant dans le produit analysé. Dès lors, dans le résidu de l'évaporation du dissolvant ou d'une partie du dissolvant, la proportion du phosphore blanc deviendrait beaucoup plus forte; le problème de la détermination de ce phosphore blanc serait considérablement simplifié.

Les quantités relatives de sesquisulfure et de dissolvant à mettre en œuvre ne seront pas ici quelconques. Pour le poids choisi de sesquisulfure, on tendra à faire usage du moindre volume de dissolvant; mais ce poids

et ce volume devront fournir des quantités de matières dosables et être tels d'ailleurs que tout le phosphore blanc puisse être dissous. Les chiffres présentés plus loin préciseront les idées sur ce point.

J'ai employé comme dissolvant l'éther de pétrole rectifié, soit la portion distillée au-dessous de  $45^{\circ}$ ; cette portion a représenté à peu près la moitié d'un éther de pétrole du commerce.

A titre d'exemples, je rapporterai deux des expériences, assez nombreuses, que j'ai faites.

I. 20<sup>g</sup> de sesquisulfure sont agités vivement pendant quelques minutes avec 125<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'éther de pétrole. On laisse le liquide se clarifier un instant par repos et, s'il ne se clarifie pas rapidement, on le filtre, sans attendre davantage, sur un tampon d'amiante, en observant, ce qui est important, toutes précautions pour éviter les pertes d'éther par évaporation. On prend 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> de liquide clair, qu'on introduit dans un petit ballon exactement taré et qu'on évapore en faisant le vide à la trompe à eau, le ballon restant dans de l'eau à  $15^{\circ}$  ou  $20^{\circ}$ . Puis on pèse le ballon, sans oublier d'y envoyer d'abord un peu d'air pour en chasser entièrement la vapeur d'éther de pétrole; on a le poids du résidu, renseignement déjà instructif.

La dissolution qui s'est formée par l'agitation du sesquisulfure avec l'éther de pétrole, n'est pas très stable. Après s'être clarifiée, elle peut se troubler en quelques minutes ou quelques heures. Un précipité blanc, un peu jaunâtre, y apparaît, dans lequel il est aisé de reconnaître la présence de soufre et de phosphore. C'est à cause de cette altération possible de la dissolution qu'il est recommandé plus haut de filtrer si la clarification spontanée ne se fait pas vite; sur le liquide filtré, on prélève tout de suite le volume à évaporer.

La rectification indiquée de l'éther de pétrole écarte les petites quantités de pétrole relativement lourd qui demeureraient avec le résidu après l'évaporation ou qui ne s'élimineraient que moyennant une élévation de température susceptible d'entraîner des pertes de matières à doser, sesquisulfure et surtout phosphore, s'il y en a.

Les résultats ci-après ont été obtenus par le procédé appliqué, d'une part, à du sesquisulfure purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone et, d'autre part, au même sesquisulfure additionné de petites quantités de phosphore blanc. Pour faire cette addition, on a ajouté au sesquisulfure un volume convenable d'une solution titrée de phosphore blanc dans du sulfure de carbone, puis fait disparaître totalement ce liquide par évaporation dans le vide.

J'ai déterminé la composition du résidu d'évaporation, outre son poids. J'en ai, dans ce but, opéré l'attaque par l'acide nitrique à froid, en aidant la réaction, comme l'a ingénieusement indiqué M. Berger (*Comptes rendus*, 2<sup>e</sup> semestre, 1906), avec un peu de bromure de potassium. Je n'ai pas manqué de chauffer assez longtemps la dissolution pour bien faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique (Berger), précaution que j'ai reconnue très utile, en vue du dosage par le sulfate de baryum. Le phosphore a été déterminé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium.

Les conditions de l'expérience ont donc été : 20<sup>g</sup> sesquisulfure traités, vers  $20^{\circ}$ , par 125<sup>cm<sup>3</sup></sup> éther de pétrole; 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> décantés pour les dosages.



Résultats rapportés aux 125<sup>cm³</sup> de liqueur totale.

	A.		B.	
	Sesquisulfure pur.		Sesquisulfure pur additionné de 200 <sup>mg</sup> de phosphore blanc (soit 1 pour 100).	
	mg		mg	
Résidu d'évaporation de l'éther de pétrole.....	284		433	
Excès sur 284 <sup>mg</sup> .....	»		149	
Analyse du résidu.	P.....	164	300	443
	S.....	131		
	P.....	164	»	»
	S.....	131		
	= 55,6 44,4			
Rapport théorique dans le sesquisulfure.....			$\frac{P^s}{S^s} = \frac{56,4}{43,6}$	

Les différences 295 — 284 et 443 — 433 devraient être nulles si les opérations étaient parfaites. Le phosphore ajouté en B ne s'est pas retrouvé entièrement dans l'éther de cet échantillon; une portion a dû donner avec le sesquisulfure un peu d'un sulfure, dont une fraction seulement s'est dissoute. Il n'est resté à l'état libre que 300<sup>mg</sup> — 164<sup>mg</sup>, la différence étant à diminuer du phosphore correspondant à ce sulfure. En réalité, le poids de phosphore demeuré libre a été à peu près de 120<sup>mg</sup>, pour 20<sup>g</sup> de sesquisulfure, soit de 0,6 pour 100.

Ce faible excès de 0,6 pour 100 contenu en B a entraîné, par rapport à A, un accroissement considérable du résidu d'évaporation, 433<sup>mg</sup> — 284<sup>mg</sup>, soit 52 pour 100. En outre, tandis que la proportion du phosphore libre était dans le produit B de 0,6 pour 100 de sesquisulfure, c'est-à-dire pratiquement impossible à saisir nettement par le dosage du phosphore et du soufre, elle s'est trouvée, dans le résidu, de 120<sup>mg</sup> pour 433<sup>mg</sup> — 120<sup>mg</sup> de sesquisulfure accompagné d'un peu d'un autre sulfure, soit de 38 pour 100.

J'ai constaté que l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique, constamment présents dans les sesquisulfures commerciaux, ont des solubilités absolument négligeables dans l'éther de pétrole. La solubilité du phosphore blanc dans l'éther de pétrole rectifié que j'ai employé, est de l'ordre de 8<sup>g</sup> par litre.

II. Autre exemple. — 40<sup>g</sup> sesquisulfure traités, vers 15°-20°, par 50<sup>cm³</sup> d'éther de pétrole; 25<sup>cm³</sup> décantés pour les dosages.

*Résultats rapportés aux 50<sup>cm³</sup> de liqueur totale.*

	A. Sesquisulfure pur.		B. Sesquisulfure pur additionné de 171 <sup>mg</sup> de phosphore blanc (soit 0,43 pour 100).	
Résidu d'évaporation .....	105	<sup>mg</sup> .	239	<sup>mg</sup>
Excès sur 284 <sup>mg</sup> .....	»		134	
Analyse du résidu.	P. ....	60,0	197	
	S. ....	46,0	48	
	P. ....	60,0	56,6	
	S. ....	46,0	43,4	

L'échantillon B contenait environ 130<sup>mg</sup> de phosphore demeuré libre, soit 0,32 de phosphore pour 100 de sesquisulfure. A cette proportion de 0,32 pour 100 a correspondu, par rapport à A, un accroissement du poids du résidu de 239<sup>mg</sup> — 105<sup>mg</sup>, soit de 130 pour 100 environ. La proportion de phosphore libre est devenue, dans le résidu, de 130<sup>mg</sup> pour 239<sup>mg</sup> — 130<sup>mg</sup> de sesquisulfure, soit de 120 pour 100.

Ces exemples suffisent à montrer tout le progrès réalisé, au point de vue analytique, par le traitement à l'éther de pétrole.

Lorsqu'on agite dans un flacon du sesquisulfure renfermant une quantité même très minime de phosphore blanc, on voit, en observant avec attention dans l'obscurité, se produire à la température ordinaire une lueur plus ou moins marquée. On peut accroître beaucoup la sensibilité de ce mode d'examen en opérant non plus sur le sesquisulfure lui-même, mais sur le résidu qu'on en a extrait comme il vient d'être dit, et, pour pouvoir produire l'agitation du résidu, en le mêlant à du sable. J'introduis un peu de sable quartzeux fin dans le ballon qui reçoit l'éther de pétrole après traitement du sesquisulfure; j'évapore complètement dans le vide; je chasse par un courant d'air la vapeur d'éther restante; puis j'agite le sable dans le ballon (sans attendre trop longtemps, afin que le phosphore ne se soit pas oxydé). Des traces infimes de phosphore blanc donnent ainsi une lueur très perceptible dans l'obscurité.

PHYSIQUE. — *Sur les gaz spontanément ionisés.* Note de M. GOUR.

Dans une Note récente (1), j'ai répondu d'avance à une partie des

(1) *Comptes rendus*, 25 novembre 1912.



observations de M. C.-G. Darwin (<sup>1</sup>), en faisant remarquer que la contradiction entre la théorie cinétique et le principe de Carnot peut disparaître, si les ions prennent naissance sur les parois en même temps qu'au sein du gaz, suivant une relation déterminée.

Cette émission par les parois, quelque difficulté qu'elle puisse présenter pour la théorie cinétique, semble liée au principe de Carnot; elle doit remplacer la simple réflexion qui a lieu pour les molécules, et qu'on ne peut guère admettre pour des particules électrisées. Il est très probable, en effet, qu'en général les électrons sont absorbés par la paroi (métallique), et que les ions positifs lui enlèvent un électron, et repartent ainsi à l'état de molécules neutres.

L'effet des rencontres entre ions et molécules finira toujours par être négligeable dans un gaz très raréfié; on ne peut donc pas y trouver la solution du problème posé, qui envisage précisément ce cas (<sup>2</sup>).

Je suis du reste d'accord avec M. Darwin pour penser que, si le principe de Carnot était rigoureusement vérifié en dehors du champ magnétique, il le serait encore dans ce champ. Si donc l'expérience montrait l'existence du courant que j'ai envisagé, le rôle du champ magnétique se bornerait à rendre sensible l'existence d'une dérogation latente au principe de Carnot, qui, en dehors du champ, ne produirait que des différences minimales de température et de pression, inaccessibles à l'observation.

M. P. FRANCOTTE fait hommage à l'Académie d'un exemplaire de plusieurs de ses Mémoires.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie de scrutin, à l'élection d'un Vice-Président pour l'année 1913.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 46,

M. P. APPELL réunit l'unanimité des suffrages exprimés.

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 2 décembre 1912,

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 14 octobre 1912.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection de deux Membres de la Commission administrative pour 1913.

MM. **ÉMILE PICARD** et **R. ZEILLER** réunissent l'unanimité des suffrages.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Chimie, en remplacement de M. *Cannizzaro*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 51,

M. Guntz	obtient . . . . .	30 suffrages
M. Charpy	» . . . . .	18 »
M. Barbier	» . . . . .	1 suffrage

Il y a 2 bulletins nuls.

M. **GUNTZ**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant pour la Section de Chimie.

L'Académie procède, par la voie de scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Minéralogie, en remplacement de M. *Zirkel*, décédé.

Au premier tour de scrutin le nombre de votants étant 44,

M. Lehmann	obtient . . . . .	40 suffrages
M. Walcott	» . . . . .	3 »

Il y a 1 bulletin nul.

M. **LEHMANN**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant pour la Section de Minéralogie.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite en la personne de Sir *George Darwin*, Correspondant pour la Section de Géographie et de Navigation, décédé le 7 décembre 1912.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** invite l'Académie à lui faire connaître ceux de ses Membres qui seraient disposés



à représenter son Département au 3<sup>e</sup> Congrès international du Froid, qui se tiendra à Chicago, au mois de septembre 1913.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1<sup>o</sup> Le numéro 1 du *Bulletin de la Section scientifique de l'ACADÉMIE ROUMAINE*;

2<sup>o</sup> Plusieurs Fascicules et Cartes des *Matériaux pour la Carte géologique de la Suisse*;

3<sup>o</sup> *Atlas météorologique pour l'année 1911*, d'après vingt-cinq stations françaises, par G. EIFFEL, avec la collaboration de CH. GOUTEREAU. (Présenté par M. J. Violle.)

MM. **PIERRE BOUTROUX**, **CARRÉ**, **RENÉ GARNIER**, **A. GROUVELLE**, **M. LÉGER**, **OSWALD**, **RONARCH**, **TH. ROSSET**, **GIUSEPPE STERZI**, **CH. TELLIER**, **TERROINE** adressent des remerciements pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la source de l'électricité des étoiles.*

Note de M. **KR. BIRKELAND**.

Dans ma Note précédente, *Sur l'origine des planètes et de leurs satellites*, j'ai montré qu'il existe dans le plan équatorial magnétique du Soleil une série de *cercles-limites* autour desquels des corpuscules électriques, émanés de l'équateur du corps central, peuvent s'accumuler et continuer ensuite tout le temps leur révolution.

*Il n'existe, dans tout l'espace, aucune courbe-limite pour une multitude de trajectoires des corpuscules émis même par toute la surface du Soleil, sauf ces cercles dans le plan susmentionné.*

Des détails sur ce théorème et sur les expériences indiquées ci-dessous ne tarderont pas à être publiés.

Il reste encore cependant, dans cette théorie, un point délicat, c'est que nous sommes obligés d'admettre que le Soleil possède une tension *négative* très grande par rapport à l'espace ambiant.

Les résultats obtenus par différents savants expérimentateurs [Richardson <sup>(1)</sup> et d'autres] sur l'émission des électrons et termions des corps à de très hautes températures, émission qui augmente en fonction exponentielle avec celles-ci, nous permettent de supposer que le Soleil, à sa température, émet des quantités énormes soit d'électrons, soit de termions positifs et négatifs. Toutefois, dans les expériences, on a trouvé



Fig. 1. — Décharge d'un globe-cathode de 24<sup>cm</sup> de diamètre faiblement magnétisé.

le plus souvent un surplus dans la perte des corpuscules négatifs, de sorte qu'on s'attendra plutôt à une charge positive résultante pour le Soleil.

M. Garrett <sup>(2)</sup> a montré, cependant, qu'en chauffant du phosphate d'aluminium jusqu'à 1200° C., il faudrait donner un potentiel négatif de 1,2 volt pour arrêter l'émission prépondérante des atomes *positifs*.

J'ai trouvé récemment qu'une cathode de palladium à — 6000 volts (l'anode au zéro)

<sup>(1)</sup> *Phil. Mag.*, t. XX, 1910, et t. XXII, 1911.

<sup>(2)</sup> *Phil. Mag.*, t. XX, 1910, p. 583.



émet à 1200° C. des corpuscules positifs en grand nombre, bien qu'à cette température ils soient cependant moins nombreux que les corpuscules négatifs.

En tenant compte de toutes les analogies expérimentales avec les phénomènes solaires indiqués dans mes Notes antérieures, je crois que le Soleil et les étoiles deviennent négatifs par leur radiation.

La figure 1 nous montre l'analogie avec la couronne du Soleil, produite par un globe-cathode de 24<sup>cm</sup> de diamètre faiblement aimanté. On s'est servi d'un courant de décharge continu de 100 milliampères dans un vase d'une capacité de 320 litres. La couronne doit être produite par l'émission des électrons, émanant directement du Soleil, ou en partie par l'arrachement des électrons hors des ions ou molécules dans l'espace environnant le Soleil. Cette dissociation peut se produire par l'intervention de la lumière solaire et entraîner une absorption très considérable de l'énergie lumineuse dans l'atmosphère ambiante, « the dusky veil », comme le suppose Pickering et d'autres, bien que Julius (1) ait récemment trouvé que moins de  $\frac{1}{1000}$  de la radiation totale du Soleil est due à l'enveloppe atmosphérique en dehors de la photosphère.

Dans ma Note précédente j'ai lancé l'idée qu'on pourrait admettre qu'il existe en moyenne dans tout l'espace jusqu'à 10 atomes volants par centimètre cube, sans que cette hypothèse utile semble être contredite ni par des raisons d'optique, ni par la résistance que doivent en ce cas éprouver des corps célestes en mouvement, ni par l'absorption des rayons corpusculaires dans l'espace. Il peut se faire que, près du Soleil, la densité de ces atomes volants soit énormément plus forte et que, par l'arrachement des électrons, l'énergie lumineuse soit en partie transformée en énergie des rayons cathodiques.

La figure 2 nous montre des analogies avec des taches solaires environnées de tourbillons allant en sens contraire sur les deux hémisphères du Soleil, comme l'a découvert Hale.

La première partie de cette figure montre les décharges sans aimantation, tandis que les deux autres correspondent à un cas magnétique ; le pôle nord est en haut. Les décharges disruptives sortent des points qui correspondent aux taches solaires et se produisent de préférence dans une atmosphère d'hydrogène extrêmement raréfiée, avec un peu de vapeur d'huile de vaseline. Les éruptions se succèdent régulièrement ; dans l'intervalle entre deux d'entre elles on aura la décharge tranquille représentée dans la

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences d'Amsterdam*, 1912.

figure 1. Avant chaque éruption, la tension augmente et le courant de décharge diminue, par exemple respectivement de 30 pour 100 et de 75 pour 100, puis l'éclat vient et les conditions deviennent normales. Il est évident qu'il se forme autour du globe une enveloppe isolante de molécules de gaz ou de ions d'une nature complexe <sup>(1)</sup> et que cette atmosphère est transpercée par intervalles par l'éruption électrique.

Ce phénomène nous rappelle l'expérience bien connue faite avec un tube

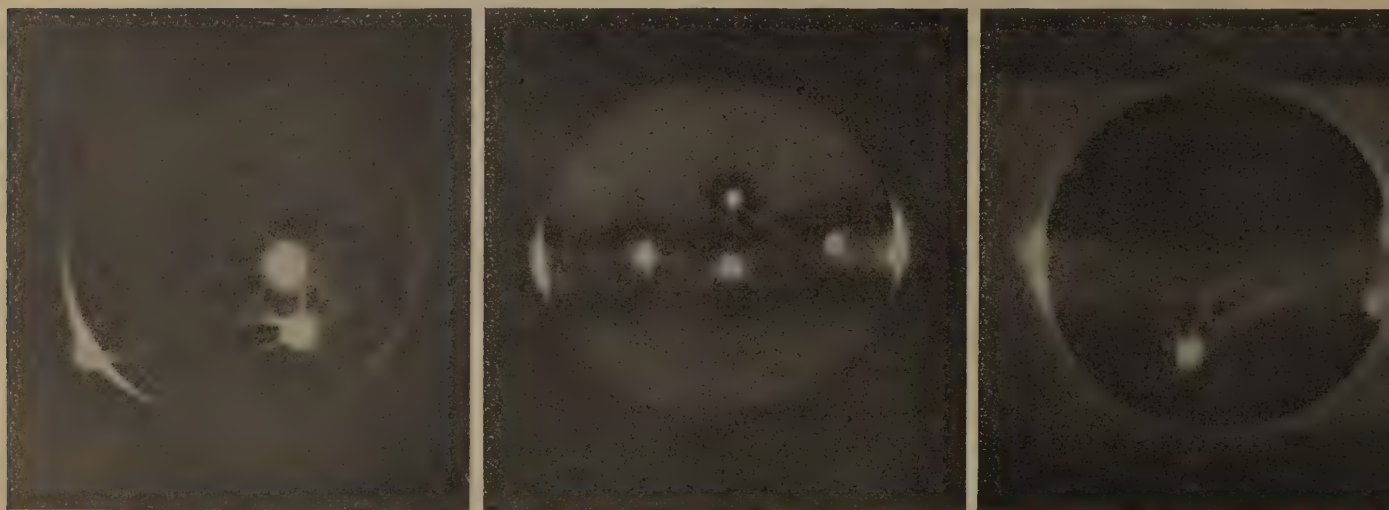


Fig. 2. — Décharges disruptives sortant des taches, cas non magnétique et cas magnétique. Pôle Nord en haut.

de Wehnelt, qui peut s'éteindre si la cathode devient trop chaude. On croit que sous l'influence de la haute température la cathode émet tant d'ions positifs qu'il se forme autour d'elle une atmosphère de haute résistance.

Si les choses se passent ainsi sur le Soleil, la période undécennale des taches correspond peut-être à une période de fatigue pour l'émission des ions positifs ou à une période de résistance pour l'enveloppe des molécules ou ions, qui forment pour ainsi dire autour du Soleil une atmosphère isolante.

---

<sup>(1)</sup> Cf. J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, t. XXI, 1911, p. 225.



ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *La matière satellitaire en rapport avec la densité des planètes, leur durée de rotation et leur structure superficielle.* Note de M. E. BELOT, présentée par M. Bigourdan.

Plusieurs éléments caractéristiques des planètes (densité, durée de rotation, structure superficielle) peuvent avoir entre eux des rapports faciles à préciser si l'on admet l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE. — *Le système satellitaire d'une planète ne se compose pas seulement des satellites isolés qui gravitent autour d'elle, mais de masses  $m$ , qui, primitivement satellites, sont venues, par la résistance du milieu et l'attraction centrale, se condenser dans sa région équatoriale.* Cette hypothèse est vérifiée par la rotation plus rapide de la zone équatoriale des astres de grande masse (Soleil, Jupiter, Saturne) et par la densité relativement faible de la surface des planètes comparée à celle des satellites isolés.

*Les densités.* — Dans l'atmosphère primitive très étendue d'une planète, la résistance du milieu agit plus efficacement sur les matières satellitaires légères que sur les matières denses : ces dernières peuvent subsister à l'état de satellites isolés, alors que les premières se précipiteront sur la planète. Ainsi, la densité des couches terrestres superficielles est 2,5 et, en tenant compte des océans, ne dépasse pas 1,5, tandis que la densité de la Lune est 3,3. De même, d'après les inégalités connues (TISSERAND, t. II, Chap. XIII), les densités superficielles sont au plus 0,81 pour Jupiter et 0,26 pour Saturne, alors que la densité de leurs satellites est notablement plus élevée.

Soit une planète ayant une densité moyenne  $\Delta$ , un aplatissement  $\frac{1}{\alpha}$  et dont le rayon équatorial est pris pour unité; sa masse sera  $\frac{4}{3}\pi\Delta\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$ . La durée de révolution  $T$ , d'un satellite rasant l'équateur de la planète sera donnée par la troisième loi de Képler, avec l'approximation que comporte son application :

$$(1) \quad T_1^2 = \frac{3\pi}{f\Delta\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)} \quad (f \text{ constante de l'attraction});$$

en prenant comme unités l'heure et la densité de l'eau, on a

$$\sqrt{\frac{3\pi}{f}} = 3,309.$$

En calculant  $T_1$  par les divers satellites isolés, C. Flammarion, en 1872, a comparé les valeurs  $T_1$  avec les durées de rotation  $T$  des différentes planètes : le rapport  $\frac{T}{T_1}$  varie de 17 pour les planètes à forte densité, à 2,5 pour les grosses planètes à faible densité. Il suit de là que la matière satellitaire  $m$  a dû jouer un rôle prépondérant pour accélérer la rotation des planètes et, d'après ce qui précède, pour en diminuer la densité : ainsi la faible densité et la rotation rapide des grosses planètes seraient dues à la forte proportion de matière  $m$  qu'elles contiennent.

*Les durées de rotation.* — Considérons maintenant la distance  $d$  (en rayons équatoriaux) où un satellite a sa durée de révolution égale à la durée  $T$  de rotation de la planète. On a

$$(2) \quad T^2 = T_1^2 d^3.$$

La distance où un satellite a une durée de révolution donnée augmente avec la masse de la planète : par suite  $d$  croît avec la densité  $\Delta$ . Portant en abscisses les  $\Delta$  et en ordonnées les  $d$  pour Mars, Jupiter et Saturne qui ont des satellites rapprochés, on trouve que la courbe représentative est la parabole

$$(3) \quad \Delta^2 = 3,205d - 5,304,$$

d'où, en combinant avec (1) et (2),

$$(4) \quad T^2 = 0,336\Delta^{-1} \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{-1} (\Delta^2 + 5,304)^3,$$

Pour une valeur donnée de  $\alpha$ , l'expression précédente a un minimum correspondant à  $\Delta = 1,03$ .

La valeur minima de  $T$  est  $9^h 35^m$  pour  $\alpha = 15$  et  $9^h 45^m$  pour  $\alpha = 10$ ; ces durées sont, en effet, inférieures à la durée de rotation  $9^h 50^m$  de Jupiter.

Les formules précédentes permettent de calculer  $T$  pour Uranus et Neptune. Pour Uranus, avec  $\Delta = 1,05$  et  $\alpha = 11$  (*Annuaire* 1910), on trouve  $T_1 = 3^h, 388$ ; le calcul direct de  $T$ , par Titania donne  $T_1' = 3^h, 23$ .

La valeur  $\alpha = 64$  correspondant aux données de l'*Annuaire* 1912 dépasse la valeur  $\alpha = 46$ , limite qu'Östen Bergstrand a obtenue par le mouvement des apsides d'Ariel; et, d'autre part, la distance d'Ariel (6,57), admise par cet astronome, est en discordance avec la distance 16,11 de Titania, lorsqu'on applique la troisième loi de Képler : par Ariel on trouve ainsi  $T_1'' = 3^h, 59$ . Avec cette valeur et  $\Delta = 1,27$  (valeur exagérée de la densité)



on trouve  $T_v = 11^h 18^m$ . Avec  $T_1 = 3^h 38^m$  et  $\Delta = 1,05$ , on trouve  $T_v = 10^h 19^m$ .

La moyenne de ces deux valeurs de  $T_v$  est  $10^h 48^m$ , qui diffère peu de la durée obtenue par Lowell par la méthode spectroscopique.

Pour Neptune, avec les éléments de l'*Annuaire* 1910,  $\Delta = 1,62$ ,  $\alpha = 15$ , la formule (1) donne  $T_1 = 2^h 69^m$ , qui concorde bien avec la valeur  $2^h 67^m$  que l'on calcule directement par le satellite. La durée de rotation donnée par (4) est alors  $T_N = 10^h 27^m$ .

*La structure superficielle.* — L'hypothèse de l'agglomération plus ou moins tardive de matière satellitaire dans la zone équatoriale des planètes peut encore expliquer divers phénomènes intéressant la Géologie, l'Orogénie et la Météorologie primitives, et dont quelques-uns ont été signalés dans notre *Essai de Cosmogonie tourbillonnaire* :

1° La discontinuité de densité des couches terrestres, que fait déjà soupçonner le mode de propagation des ondes sismiques;

2° Les périodes glaciaires, qui peuvent dépendre de l'apport discontinu de satellites aqueux ou, d'après Arrhénius, de la composition variable qui a pu en résulter pour l'atmosphère primitive.

3° Les mouvements tangentiels et les charriages de grandes nappes découvertes par les géologues et notamment par M. Termier. Si la matière satellitaire  $m$  avait la même vitesse de rotation que la planète primitive, son adjonction à celle-ci dans la zone équatoriale produirait des nappes et des ondes de plissement se propageant suivant le méridien de l'équateur aux pôles. Ainsi les Alpes calcaires ont été charriées venant du Sud au-dessus de l'écorce préexistante. Mais la vitesse de rotation de la matière  $m$  dépasse toujours celle de la planète; les ondes de plissement sont donc, en général, inclinées sur le méridien comme les bandes sombres observées dans les régions équatoriales de Jupiter et de Saturne, et comme certains traits ou reliefs de la Terre et de Mars dans ces régions.

Sur Jupiter la tache rouge pourrait appuyer notre démonstration. Pour la Terre les lignes de rupture et la structure des rides côtières montrent une préférence remarquable pour la direction des parallèles dans la région intertropicale. Enfin les chaînes pyrénéenne, hercynienne, calédonienne, huronienne marquent des ridements à peu près concentriques au pôle, et dont les plus anciens sont aussi ceux qui se sont propagés le plus loin de l'équateur.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration des fonctions mesurables.*

Note de M. D.-TH. EGOROFF.

M. Lusin vient de résoudre <sup>(1)</sup> le problème des fonctions primitives pour toutes les fonctions mesurables <sup>(2)</sup>, en indiquant le moyen de construire une fonction continue  $F(x)$  admettant pour dérivée une fonction mesurable donnée  $f(x)$ , sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle. Du reste, à une fonction  $f(x)$  donnée correspond une famille de fonctions primitives  $F(x)$ , deux fonctions quelconques de la famille différant par une fonction continue à dérivée nulle, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle.

Les recherches récentes sur l'intégration, d'autre part, ayant considérablement élargi la classe des fonctions *intégrables* (fonctions intégrables au sens de Riemann, fonctions sommables, fonctions totalisables), il n'est pas superflu, peut-être, de rappeler que le problème, dont la solution a été donnée par M. Lusin, ne peut pas être résolu, dans toute sa généralité, au moyen d'un procédé d'intégration quelconque généralisant les procédés de Riemann et de M. Lebesgue.

Il est évident, en effet, que les deux propriétés

$$1^{\circ} \quad \int_a^c + \int_c^b = \int_a^b$$

$$2^{\circ} \quad \int_a^b f(x) dx \geq 0 \quad (f(x) \geq 0 \text{ pour } a \leq x \leq b)$$

appartiennent à toutes les intégrales généralisées, qui s'obtiennent par divers passages à la limite en partant des sommes composées avec les valeurs de la fonction, multipliées par des quantités positives (longueurs d'intervalles, mesures des ensembles).

Or, soit  $f(x)$  une fonction positive (ou bien, du moins, non négative) dans l'intervalle considéré. Comme on a

$$\int_a^{x+h} f(x) dx - \int_a^x f(x) dx = \int_x^{x+h} f(x) dx,$$

(1) *Recueil mathématique de Moscou*, t. XXVIII; *Comptes rendus*, 17 juin 1912.

(2) Le problème n'a pas de sens pour une fonction qui est infinie aux points d'un ensemble de mesure non nulle.



l'intégrale de  $f(x)$  est une fonction croissante (ou bien, du moins, non décroissante) dans l'intervalle considéré. Une fonction arbitraire  $f(x)$  étant une différence de deux fonctions non négatives

$$(A) \quad \frac{1}{2}[|f(x)| + f(x)], \quad \frac{1}{2}[|f(x)| - f(x)],$$

l'intégrale généralisée serait toujours une fonction à variation bornée. Or une fonction à variation bornée a une dérivée finie et *sommable*, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle (<sup>1</sup>). On en conclut que l'intégration généralisée, appliquée à une fonction positive non sommable, ne saurait donner qu'un résultat infini.

En résumé, on voit bien que tout procédé d'intégration, possédant les propriétés 1<sup>o</sup> et 2<sup>o</sup>, n'est pas apte à résoudre dans toute sa généralité le problème des fonctions primitives résolu par M. Lusin; il ne peut réussir (les fonctions sommables mises à part) que pour une classe plus ou moins restreinte de fonctions non bornées ni supérieurement ni inférieurement, l'intégrale d'une telle fonction étant, pour ainsi dire, la vraie valeur de l'expression indéterminée  $\infty - \infty$ .

Je finirai en remarquant que l'expression d'une fonction arbitraire  $f(x)$  par la différence des deux fonctions (A), augmentées d'une constante positive quelconque, nous conduit immédiatement à ce résultat : les fonctions primitives de M. Lusin sont des différences de fonctions continues, partout croissantes, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les propriétés de l'intégrale de M. Denjoy.*

Note de M. N. LUSIN, présentée par M. Émile Picard.

I. Il est bien connu que la notion de l'intégrale de M. Lebesgue est intimement liée à celle de fonction à variation bornée. On sait d'ailleurs que la notion de l'intégrale définie a été étendue par M. Denjoy dans une Note récente (1<sup>er</sup> avril 1912). Le but de cette Note est de montrer que la notion de l'intégrale au sens de M. Denjoy conduit immédiatement à une classe nouvelle de fonctions continues qu'il est naturel d'appeler *fonctions à variation bornée généralisée*.

---

(<sup>1</sup>) Voir p. ex. : LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, p. 128.

II. Soit  $F(x)$  une fonction continue dans un intervalle  $(a, b)$  ( $a < b$ ); soit  $P$  un ensemble parfait (dense ou non) donné sur  $(a, b)$ .

Désignons par  $\Sigma$  un système d'un nombre fini (soit  $N$ ) d'intervalles

$$(\Sigma) \quad \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots, \Delta_N,$$

qui jouit des propriétés suivantes :

- 1° Les intervalles  $\Delta_i$  et  $\Delta_j$  ( $i \neq j$ ) n'ont pas deux points communs;
- 2° Tout point de  $P$  est un point d'un de ces intervalles (les extrémités comprises);
- 3° Tout intervalle  $\Delta_i$  contient à l'intérieur (au sens large) au moins un point de  $P$ .

Désignons par  $M_i$  et  $m_i$  les maximum et minimum de  $F(x)$  dans l'intervalle  $\Delta_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) et formons la somme  $\nu$

$$\nu = \sum_{i=1}^{i=N} (M_i - m_i).$$

Nous dirons que la fonction  $F(x)$  est *fonction à variation bornée pour l'ensemble parfait  $P$* , s'il existe un nombre fini  $K$  tel qu'on ait toujours

$$\nu < K,$$

quel que soit le système d'intervalles  $\Sigma$  ayant les propriétés énoncées.

On déduit aisément de cette définition que le nombre  $\nu$  tend vers une limite déterminée quand la mesure du système  $\Sigma$  tend vers la mesure de  $P$  et quand le maximum de la longueur des intervalles employés  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots, \Delta_N$  tend vers zéro. Nous désignerons cette limite par  $\nu_P$  ( $\nu_P \leq K$ ) et l'appellerons *la variation totale de  $F(x)$  pour l'ensemble parfait  $P$* .

Nous dirons qu'une fonction  $F(x)$  continue dans  $(a, b)$  est *une fonction à variation bornée généralisée dans  $(a, b)$* , si, quel que soit un ensemble parfait  $P$  situé sur  $(a, b)$ , il existe toujours un intervalle  $\Delta$  ayant les propriétés suivantes :

- 1° Les points communs à l'intervalle  $\Delta$  et l'ensemble  $P$  forment un ensemble parfait. Désignons-le par  $P_\Delta$ ;
- 2° La fonction  $F(x)$  est à variation bornée pour l'ensemble  $P_\Delta$ .

III. Ces définitions très élémentaires permettent d'obtenir les résultats suivants :



THÉORÈME I. — *Toute intégrale indéfinie de M. Denjoy est une fonction continue à variation bornée généralisée.*

THÉORÈME II. — *Toute fonction  $F(x)$  continue et à variation bornée généralisée dans un intervalle  $(a, b)$  a une dérivée finie, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle.*

THÉORÈME III. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction  $F(x)$  continue et à variation bornée généralisée soit l'intégrale indéfinie de sa dérivée au sens de M. Denjoy est que la variation totale de  $F(x)$  (supposée existante)  $v_P$  pour tout ensemble parfait  $P$  de mesure nulle soit nulle.*

On voit bien que l'intégrale de M. Denjoy et les fonctions à variation bornée généralisée présentent une analogie avec l'intégrale de M. Lebesgue et les fonctions à variation bornée.

IV. On pourrait même poursuivre cette analogie jusqu'à la théorie des séries trigonométriques, mais dans ce cas elle est incomplète. En effet, on a le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si  $F(x)$  est une fonction continue et à variation bornée généralisée dans l'intervalle  $(0, 2\pi)$ , la série trigonométrique de Fourier de  $F(x)$  est partout convergente, sauf peut-être les points d'un ensemble non dense de mesure nulle.*

Enfin, pour faire l'application de l'intégrale de M. Denjoy à la théorie des séries trigonométriques, il suffit de démontrer pour cette intégrale le second théorème de la moyenne.

THÉORÈME. — *Si  $f(x)$  est une fonction totalisable dans  $(a, b)$  et  $\Phi(x)$  est une fonction continue et monotone dans  $(a, b)$ , on a l'égalité*

$$\int_a^b f(x) \Phi(x) dx = \Phi(a) \int_a^{\xi} f(x) dx + \Phi(b) \int_{\xi}^b f(x) dx,$$

où  $a \leq \xi \leq b$ , les intégrales étant prises au sens de M. Denjoy.

On le démontre *de proche en proche* (voir la Note citée de M. Denjoy).

En partant de ce théorème, on généralise sans difficulté la notion de la série de Fourier.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence des dérivées.*

Note de M. P. MONTEL, présentée par M. Émile Picard.

1. M. H. Lebesgue a démontré qu'une fonction d'une variable  $x$  dont les nombres dérivés sont *bornés* dans l'intervalle  $(0, 1)$ , par exemple, admet une dérivée presque partout dans cet intervalle, c'est-à-dire admet une dérivée sauf peut-être pour les points d'un ensemble de mesure nulle. Je me propose d'établir qu'il en est de même pour une fonction  $f(x)$  dont les nombres dérivés sont *finis* en chaque point de l'intervalle  $(0, 1)$ .

Soient  $\Lambda_d$  et  $\lambda_d$  les nombres dérivés supérieur et inférieur à droite,  $\Lambda_g$  et  $\lambda_g$  les nombres dérivés correspondants à gauche. Montrons d'abord que  $\Lambda_d = \lambda_d$  presque partout. S'il n'en était pas ainsi, il existerait un nombre positif  $\alpha$  tel que l'ensemble des points pour lesquels  $\Lambda_d - \lambda_d$  est supérieur à  $2\alpha$  ait une mesure non nulle. On déduit de là l'existence d'un ensemble  $E_1$  de mesure positive  $s$  pour les points duquel on a

$$(1) \quad \lambda_d < p\alpha, \quad \Lambda_d > (p+1)\alpha,$$

$p$  étant un entier <sup>(1)</sup>.

Enfermons les points de l'ensemble complémentaire de  $E_1$  dans une infinité dénombrable d'intervalles sans point commun deux à deux et dont la somme des longueurs soit inférieure à  $1 - \frac{s}{2}$ . Les points non intérieurs à ces intervalles forment un ensemble parfait  $E_2$  contenu dans  $E_1$  et dont la mesure est au moins égale à  $\frac{s}{2}$ .

Soit  $P$  un point de  $E_2$  : si dans un intervalle assez petit de milieu  $P$ , les points de  $E_2$  forment un ensemble de mesure nulle, je dirai que  $P$  est un point de mesure nulle; sinon,  $P$  sera un point de mesure non nulle. L'ensemble  $E_3$  des points de  $E_2$  qui ont une mesure non nulle est un ensemble parfait ayant la même mesure que  $E_2$  et tel que toute partie de cet ensemble  $E_3$ , si petite soit-elle, ait une mesure positive.

L'ensemble des points de  $E_3$  autour desquels l'un des nombres  $\Lambda_g$  ou  $\lambda_g$  n'est pas borné est non dense sur  $E_3$  <sup>(2)</sup>. On peut donc extraire de l'en-

(1) Cf. W.-H. YOUNG et G. CHISHOLM YOUNG, *Proceed. London Math. Soc.*, 1911, p. 325.

(2) Cf. P. MONTEL, *Leçons sur les séries de polynômes à une variable complexe*, p. 109.



semble  $E_3$  un ensemble parfait  $E_4$  de mesure positive, en chacun des points duquel les nombres  $\Lambda_g$  et  $\lambda_g$  sont bornés. Soient  $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$  les segments contigus à  $E_4$  et  $V(u_n)$  le maximum de la valeur absolue de l'accroissement de  $f(x)$  pour deux points de  $u_n$ . M. Denjoy a démontré que l'ensemble des points appartenant à un ensemble parfait  $E_4$  autour desquels la série des nombres  $V(u_n)$  est divergente est non dense sur  $E_4$  <sup>(1)</sup>. On peut donc extraire de  $E_4$  un ensemble  $E$  de mesure positive tel que, en tout point de  $E$ , les inégalités (1) soient vérifiées, les nombres  $\Lambda_g$  et  $\lambda_g$  soient bornés et la série  $\Sigma V(u_n)$  étendue à tous les segments  $u_n$  contigus à  $E$  soit convergente. Si l'on évalue alors l'accroissement  $f(1) - f(0)$  en utilisant d'une part les intervalles  $u_n$  et les nombres  $\Lambda_d, \Lambda_g, \lambda_g$  et d'autre part les intervalles  $u_n$  et les nombres  $\lambda_d, \Lambda_g, \lambda_g$  on aboutit à une contradiction. Les mêmes raisonnements, appliqués aux différences  $\Lambda_g - \lambda_g$  et  $\Lambda_d - \Lambda_g$ , conduisent au théorème :

*Une fonction  $f(x)$  dont les nombres dérivés sont finis en chaque point d'un intervalle admet une dérivée presque partout dans cet intervalle.*

2. Il résulte de la proposition précédente que la suite d'opérations imaginée par M. Denjoy <sup>(2)</sup> pour passer d'une dérivée finie à la fonction primitive peut être aussi utilisée pour les nombres dérivés finis. On peut d'ailleurs l'établir facilement et en déduire une démonstration directe du théorème que nous avons en vue. Mais la démonstration précédente, qui doit être rapprochée de celle que M. W.-H. Young et M<sup>me</sup> G.-Ch. Young <sup>(3)</sup> ont donnée du théorème de M. Lebesgue, ne fait intervenir ni la notion d'intégrale indéfinie ni celle de nombre transfini. En outre, elle se prête aisément à la généralisation qui suit.

3. Supposons que la fonction  $f(x)$  puisse admettre des nombres dérivés infinis pour un ensemble de valeurs de  $x$  en lesquelles  $f(x)$  n'est pas nécessairement continue.

*La mesure de l'ensemble des points pour lesquels  $f(x)$  admet une dérivée est la même que celle de l'ensemble des points où les nombres dérivés sont finis.*

En particulier, si  $f(x)$  est à variation bornée, on sait que l'ensemble des

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 859.

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.* et *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 1075.

<sup>(3)</sup> *Loc. cit.*

points où l'un des nombres dérivés est infini a une mesure nulle : on retrouve ce résultat qu'une fonction continue ou non, à variation bornée, a une dérivée presque partout.

On voit aussi que, pour qu'une fonction n'admette de dérivée en aucun point de l'intervalle  $(0, 1)$ , il est nécessaire que l'ensemble des points où l'un des nombres dérivés est infini ait pour mesure l'unité; c'est le cas, par exemple, de la fonction continue sans dérivée de Weierstrass.

Enfin le théorème précédent est encore applicable aux fonctions qui ne sont définies que pour les points d'un ensemble parfait.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Fourier convergentes presque partout.* Note de M. W.-H. YOUNG, présentée par M. Émile Picard.

1. Il est souvent d'importance de savoir si une série de Fourier donnée est convergente, sauf pour les valeurs de  $x$  formant un ensemble de mesure nulle. Fatou <sup>(1)</sup> fut le premier à aborder la question. Ses résultats ont été notablement étendus par Jerosch <sup>(2)</sup> et par Weyl <sup>(3)</sup>. Mais tous les théorèmes sur le sujet, jusqu'à présent obtenus, résultent comme simples corollaires du théorème général que je vais démontrer.

2. THÉOREME. — Soit  $f(x)$  une fonction sommable, et

$$f(x) \sim \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1} (a_n \cos nx + b_n \sin nx),$$

la série

$$(1) \quad \sum_{n=1} n^{-p} (a_n \cos nx + b_n \sin nx),$$

converge presque partout,  $p$  étant un nombre positif  $(> 0)$  quelconque.

Soient

$$S_n(x) = \sum_{r=1}^{r=n} r^{-q} (a_r \cos rx + b_r \sin rx), \quad s_n(x) = \sum_{r=1}^{r=n} r^{-q} \cos rx \quad (0 < q < p).$$

<sup>(1)</sup> *Acta mathematica*, t. XXX.

<sup>(2)</sup> *Mathematische Annalen*, t. LXVI.

<sup>(3)</sup> *Ibid.*, t. LXVII.

D'après une formule connue,

$$S_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} s_n(u) f(x+u) du.$$

Or

$$\begin{aligned} 2s_n(x) \sin \frac{1}{2}x &= \sin \frac{1}{2}x + \sum_{r=1}^{r=n} r^{-q} \left[ \sin \left( r + \frac{1}{2} \right) x - \sin \left( r - \frac{1}{2} \right) x \right] \\ &= n^{-q} \sin \left( n + \frac{1}{2} \right) x + \sum_{r=2}^{r=n} [(r-1)^{-q} - r^{-q}] \sin \left( r - \frac{1}{2} \right) x. \end{aligned}$$

Donc

$$(2) \quad 2\pi S_n(x) = n^{-q} t_n + \sum_{r=2}^{r=n} [(r-1)^{-q} - r^{-q}] t_{r-1},$$

où

$$\begin{aligned} (3) \quad |n^{-k} t_n| &= \left| \int_{-\pi}^{\pi} f(x+u) \left( \cos \sec \frac{1}{2}u \right)^{1-k} \left[ n^{-k} \sin \left( n + \frac{1}{2} \right) u \left( \cos \sec \frac{1}{2}u \right)^k \right] du \right| \\ &\leq \int_{-\pi}^{\pi} |f(x+u)| \left( \cos \sec \frac{1}{2}u \right)^{1-k} C_k du \quad (0 < k < q), \end{aligned}$$

$C_k$  étant, comme on le voit facilement, une constante dépendant seulement de  $k$  <sup>(1)</sup>. Cette formule suppose que l'intégrale qui en forme le dernier membre existe, ce qui aura lieu, d'après un théorème que j'ai déjà démontré <sup>(2)</sup>, sauf pour des valeurs de  $x$  formant un ensemble de mesure nulle, comme  $f(x)$  et  $\left( \cos \sec \frac{1}{2}x \right)^{1-k}$  sont des fonctions sommables. Désignant donc par  $F(x)$  la valeur finie de cette intégrale en un point  $x$  n'appartenant pas à l'ensemble de mesure nulle, on aura

$$\pi |S_n(x)| \leq F(x) \left\{ n^{-q+k} - \sum_{r=1}^{r=n+1} [r^{-q} - (r+1)^{-q}] r^k \right\} \leq B F(x) \quad (0 < k < q),$$

où  $B$  est une constante finie indépendante de  $n$ . Par conséquent les limites supérieures et inférieures d'indétermination de  $S_n(x)$  en chacun de ces points sont finies.

Mais par un théorème bien connu d'Abel, si la série  $u_1 + u_2 + \dots$  a ses limites d'indétermination finies, la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^{-p+q} u_n \quad (q < p)$$

<sup>(1)</sup> Voir W.-H. YOUNG, *The convergence of certain series involving the Fourier Constants of a Function* (Royal Soc. Proc., A, t. LXXXVII, 1912, p. 221).

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. 155, p. 30 (séance du 1<sup>er</sup> juillet 1912).



est convergente. La convergence de la série (1) est donc assurée presque partout.

3. Par un raisonnement tout à fait analogue, on démontre aussi que *la série*

$$\sum_{n=1} n^{-q} (b_n \cos nx - a_n \sin nx)$$

*converge presque partout.* Il suffit en effet de prendre, au lieu de

$$\sum_{r=1} r^{-q} \cos rx,$$

la série auxiliaire

$$\sum_{r=1} r^{-q} \sin rx.$$

4. Pour voir que les théorèmes de Weyl et ses prédécesseurs ne sont que des cas spéciaux d'un cas déjà spécialisé du théorème du paragraphe 2, il suffit de remarquer que, d'après le théorème de Riesz-Fischer, qui fut antérieur à celui de Weyl, le résultat de ce dernier prend la forme suivante : Si  $\Sigma (A_n \cos nx + B_n \sin nx)$  est la série de Fourier d'une fonction à carré sommable, la série  $\Sigma n^{-p} (A_n \cos nx + B_n \sin nx)$ , où  $p \geq \frac{1}{6}$ , converge presque partout.

5. Enfin, en modifiant légèrement le raisonnement des paragraphes 2 et 3, on obtient un résultat plus général,  $n^{-p}$  étant remplacé par  $(\log n)^{-1-p}$ , ou bien par une expression dont l'ordre de grandeur est encore moindre.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la réduction des substitutions linéaires.*

Note de M. S. LATTÈS, présentée par M. Émile Picard.

Je voudrais signaler dans cette Note une forme réduite qu'on peut donner à toute substitution linéaire; cette nouvelle forme paraît être plus avantageuse, pour certaines questions d'analyse, que la forme classique bien connue (1). Cette dernière contient explicitement les racines  $S_1, S_2, \dots, S_n$  de l'équation caractéristique de la substitution. La nouvelle

---

(1) Voir, par exemple, l'article de M. J. DRACH, dans l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques* (*Théorie des formes et des invariants* I<sub>2</sub>, § 41).

forme que je propose contient les *coefficients* de la même équation et elle peut être déduite de la substitution donnée par des opérations rationnelles.

### I. Soit

$$(1) \quad \Delta(S) = S^n - c_1 S - c_2 S^2 - \dots - c_n S^{n-1} = 0$$

l'équation caractéristique de la substitution.

Supposons d'abord qu'à chacune des racines distinctes de  $\Delta(S)$  ne corresponde qu'un seul diviseur élémentaire; si, par exemple,  $n$  est égal à 4,  $\Delta(S)$ , décomposé en ses diviseurs élémentaires, sera supposé avoir l'une des formes suivantes :

$$(S - S_1)(S - S_2)(S - S_3)(S - S_4); \quad (S - S_1)^2(S - S_2)(S - S_3); \\ (S - S_1)^2(S - S_2)^2; \quad (S - S_1)^3(S - S_2); \quad (S - S_1)^4,$$

où  $S_1, S_2, S_3, S_4$  sont différents; autrement dit,  $\Delta(S)$  comprend un seul *produit élémentaire* (\*), ce qu'on sait reconnaître par des opérations rationnelles.

*La nouvelle forme réduite est alors la suivante :*

$$(2) \quad Y_1 = y_2, \quad Y_2 = y_3, \quad \dots, \quad Y_{n-1} = y_n, \quad Y_n = c_1 y_1 + c_2 y_2 + \dots + c_n y_n,$$

où  $c_1, c_2, \dots, c_n$  sont les *coefficients* de l'équation (1).

II. Dans le cas général, on peut décomposer  $\Delta(S)$  sous la forme suivante :

$$\Delta(S) = \Delta_1(S) \cdot \Delta_2(S) \dots \Delta_k(S),$$

$\Delta_1(S), \Delta_2(S), \dots$  étant les *produits élémentaires*. A chacune des racines distinctes de  $\Delta_i$  ne correspond dans  $\Delta_i$  qu'un seul diviseur élémentaire. Soit, par exemple,

$$\Delta(S) = (S - S_1)^4(S - S_1)(S - S_2)^2(S - S_2)^2(S - S_2)(S - S_3)^3(S - S_3),$$

la décomposition de  $\Delta(S)$  en ses diviseurs élémentaires; on aura

$$\Delta_1(S) = (S - S_1)^4(S - S_2)^2(S - S_3)^3, \\ \Delta_2(S) = (S - S_1)(S - S_2)^2(S - S_3), \\ \Delta_3(S) = (S - S_2).$$

En général, chacun des polynomes  $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_k$  est divisible par le

---

(\*) Pour la définition de ce terme, proposé par M. J. Drach, voir son article de l'*Encyclopédie* (p. 394).

suivant. Soient

$$\Delta_1(S) = S^p - c_1 S - c_2 S^2 - \dots - c_p S^{p-1},$$

$$\Delta_2(S) = S^q - d_1 S - d_2 S^2 - \dots - d_q S^{q-1},$$

.....

ces polynomes qu'on sait déterminer par des opérations rationnelles.

La forme réduite comprend alors  $k$  groupes d'équations analogues aux suivants :

$$(3) \quad \begin{cases} Y_1 = y_2, & Y_2 = y_3, & \dots, & Y_{p-1} = y_p, & Y_p = c_1 y_1 + c_2 y_2 + \dots + c_p y_p, \\ Z_1 = z_2, & Z_2 = z_3, & \dots, & Z_{q-1} = z_q, & Z_q = d_1 z_1 + d_2 z_2 + \dots + d_q z_q, \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{cases}$$

Si les coefficients de la substitution donnée appartiennent à un certain domaine de rationalité, on peut donner une forme réduite analogue à (5) dont les coefficients appartiennent au domaine.

Les formes réduites (2), (3) s'établissent aisément si l'on part des conditions générales d'équivalence de deux substitutions linéaires : il suffit de démontrer que le déterminant caractéristique de la substitution donnée a les mêmes diviseurs élémentaires que le déterminant caractéristique de la substitution (2) ou (3), ce qui est facile.

III. Parmi les applications pour lesquelles il a un avantage, tout au moins pédagogique, à utiliser la forme réduite (3) plutôt que la forme réduite classique, je citerai la discussion des systèmes différentiels linéaires à coefficients constants. Un pareil système étant donné, la forme réduite (3) permettra de le ramener à la forme

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= y_2, & \frac{dy_2}{dx} &= y_3, & \dots, & \frac{dy_p}{dx} &= c_1 y_1 + c_2 y_2 + \dots + c_p y_p, \\ \frac{dz_1}{dx} &= z_2, & \frac{dz_2}{dx} &= z_3, & \dots, & \frac{dz_q}{dx} &= d_1 z_1 + d_2 z_2 + \dots + d_q z_q, \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{aligned}$$

c'est-à-dire, en définitive, à un système de  $k$  équations différentielles linéaires à coefficients constants d'ordre  $p, q, \dots$ . La discussion, dans toute sa généralité, d'un pareil système et la résolution deviennent très simples si l'on a les formules de passage permettant de transformer une substitution linéaire en sa forme réduite (3). On peut donner une règle simple permettant d'écrire explicitement ces formules de passage, au moins pour le cas I. Mais je développerai ce point, en même temps que d'autres applications des formes réduites (2) et (3), dans un travail plus étendu qui paraîtra ultérieurement.



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations linéaires aux différences finies.*

Note de M. NÖRLUND, présentée par M. Appell.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, j'ai considéré une classe assez générale d'équations linéaires aux différences finies dont les coefficients se représentent par des séries de facultés. J'ai indiqué certains développements pour les solutions de ces équations; mais la démonstration de la convergence de ces développements demande des explications un peu longues. La difficulté provient notamment de ce fait que la série de facultés, en général, ne converge pas absolument dans tout son domaine de convergence. Dans cette Note je considère un cas particulier de ces équations où cette difficulté ne se présente pas, et où l'on peut simplifier beaucoup les démonstrations en se reportant à la théorie des équations différentielles linéaires. C'est le cas où les coefficients de l'équation aux différences sont des fonctions rationnelles. De telles équations ont récemment fait l'objet de travaux remarquables dus à MM. Galbrun et Birkhoff. Les recherches de ces auteurs sont fondées sur la considération de certaines séries de puissances qui satisfont formellement à l'équation et représentent asymptotiquement les solutions dans certains angles. Mais ces séries sont toujours divergentes et d'ailleurs très difficiles à former effectivement. Il faut admettre que la série de puissances se prête mal à l'étude des solutions des équations aux différences finies; c'est ici à la série de facultés qu'il faut avoir recours, toute la théorie y gagne beaucoup en clarté et en beauté.

Soit une équation aux différences finies de la forme

$$(1) \quad \sum_{i=0}^{i=n} Q_i(x) \Delta_{-1}^i u(x) = 0,$$

où

$$\Delta_{-1}^i u(x) = u(x) - \binom{i}{1} u(x-1) + \dots + (-1)^i u(x-i),$$

les coefficients  $Q_i(x)$  étant des polynômes en  $x$ . Soit  $p \geq n$  le degré de  $Q_n(x)$ ; on suppose que le degré de  $Q_{n-i}(x)$  est inférieur ou égal à  $p-i$ . On peut satisfaire à cette équation par une intégrale de la forme

$$u(x) = \int t^{x-1} v(t) dt,$$

---

(1) *Comptes rendus*, 15 novembre 1909.

$v(t)$  étant une fonction qui satisfait à une équation différentielle linéaire d'ordre  $p$  et admettant pour points singuliers les points 0, 1 et  $\infty$ . Ajoutons que ces points sont toujours des points singuliers réguliers. Prenons pour ligne d'intégration un lacet partant de l'origine et y revenant après avoir entouré le point  $t=1$ . Soit  $v(t)$  une des solutions non holomorphes au voisinage de  $t=1$

$$v(t) = (t-1)^\beta [A_0 + A_1(1-t) + A_2(1-t)^2 + \dots].$$

En intégrant terme par terme, on trouve la série de facultés

$$(2) \quad u(x) = \frac{\Gamma(x)}{\Gamma(-\beta)\Gamma(x+\beta+1)} \sum_{v=0}^{v=\infty} A_v \frac{(\beta+1)(\beta+2)\dots(\beta+v)}{(x+\beta+1)(x+\beta+2)\dots(x+\beta+v)}.$$

Les coefficients  $A_v$  dans cette série sont les coefficients dans le développement canonique de  $v(t)$  au voisinage de  $t=1$ . Soient  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$  les racines de l'équation  $Q_n(x+n)=0$ . La série de facultés est absolument convergente, pourvu que la partie réelle de  $x$  soit plus grande que celle de ces racines dont la partie réelle est la plus grande.

Prenons en second lieu pour ligne d'intégration un lacet partant de l'infini et y revenant après avoir entouré le point  $t=1$ . On obtient une nouvelle solution  $\bar{u}(x)$  qui se représente par un développement de la forme

$$(3) \quad \bar{u}(x) = e^{\pi i(\beta+1)} \frac{\Gamma(-x-\beta)}{\Gamma(-\beta)\Gamma(1-x)} \sum_{v=0}^{v=\infty} B_v \frac{(\beta+1)(\beta+2)\dots(\beta+v)}{(x-1)(x-2)\dots(x-v)}.$$

Soient  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p$  les racines de l'équation  $\sum_{i=0}^{i=p} Q_i(x) = 0$ ; cette série de facultés est absolument convergente, pourvu que la partie réelle de  $x$  soit plus petite que les parties réelles de ces racines. Les coefficients  $B_0, B_1, B_2, \dots$  sont les différences successives des coefficients  $A_0, A_1, A_2, \dots$ , c'est-à-dire on a

$$(4) \quad B_{v+1} = A_{v+1} - \binom{v}{1} A_v + \binom{v}{2} A_{v-1} - \dots + (-1)^v A_1.$$

Cette relation joue un rôle important dans l'étude des propriétés des solutions.

Si le développement de  $v(t)$  contient des termes logarithmiques, les séries (2) et (3) se remplacent par des développements de la forme

$$(5) \quad u(x) = \left(\frac{1}{x}\right)^{\beta+1} \left[ \varphi_0(x) + \varphi_1(x) \log\left(\frac{1}{x}\right) + \dots + \varphi_m(x) \log^m\left(\frac{1}{x}\right) \right];$$

$\varphi_0(x), \dots, \varphi_m(x)$  étant des séries de facultés convergentes sous les mêmes hypothèses que plus haut. L'équation différentielle à laquelle satisfait  $v(t)$  admet  $n$  solutions non holomorphes au voisinage de  $t = 1$ . La première ligne d'intégration nous donne donc  $n$  solutions  $u_1(x), u_2(x), \dots, u_n(x)$  qui forment un système fondamental. Ces solutions sont des fonctions méromorphes n'admettant d'autres points singuliers à distance finie que les pôles  $\alpha_i - s$  ( $i = 1, 2, \dots, p; s = 0, 1, 2, \dots$ ). La seconde ligne d'intégration nous donne  $n$  solutions indépendantes  $\bar{u}_1(x), \bar{u}_2(x), \dots, \bar{u}_n(x)$  qui sont des fonctions méromorphes n'admettant d'autres points singuliers à distance finie que les pôles  $\gamma_i + s$  ( $i = 1, 2, \dots, p; s = 0, 1, 2, \dots$ ). Les développements précédents permettent immédiatement de voir comment se comportent asymptotiquement nos solutions quand  $x$  tend vers l'infini en restant dans le demi-plan de convergence. Pour voir comment elles se comportent en dehors des demi-plans de convergence, il suffit de former les relations linéaires à coefficients périodiques qui existent entre les  $u_i(x)$  et les  $\bar{u}_i(x)$ . Ces coefficients périodiques sont des fonctions rationnelles de  $e^{2\pi i x}$ . L'étude de la forme de ces fonctions repose essentiellement sur l'existence de la relation (4). On obtient ainsi le résultat suivant : *A chacune des solutions  $u(x)$  définies plus haut il correspond un nombre  $\beta$  et un entier non négatif  $m$  tels que l'expression*

$$\frac{u(x)}{\left(\frac{1}{x}\right)^{\beta+1} \log^m\left(\frac{1}{x}\right)}$$

*tend uniformément vers une limite finie et non nulle quand  $x$  tend vers l'infini en restant dans l'angle  $\pi - \varepsilon > \text{Arg } x > -\pi + \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  étant un nombre positif.*

Quand  $x$  tend vers l'infini le long d'une droite parallèle à l'axe des nombres négatifs, cette limite n'existe plus. Mais les relations susdites permettent même en ce cas de voir comment se comporte  $u(x)$ .

Les équations que nous venons d'étudier occupent dans la théorie des équations aux différences finies la même place que les équations différentielles dites de *Fuchs* dans la théorie des équations différentielles linéaires.



AÉRONAUTIQUE. — *Équation du barogramme de la montée d'un aéroplane.*

Note (1) de **WITOLD JARKOWSKI**, présentée par M. L. Lecornu.

Dans ma Note précédente (2), j'ai donné une loi approximative de la montée d'un aéroplane, exprimée par la formule

$$\frac{M_m - M_0}{M_m} = \frac{p_0 - p_m}{p_0},$$

où  $M_0$  désigne la puissance nécessaire pour le vol horizontal au niveau du sol, le moteur ayant une vitesse de rotation  $\omega_0$ ;  $M_m$  la puissance maximale que peut développer le moteur au niveau du sol à la même vitesse de rotation  $\omega_0$ ;  $p_0$  et  $p_m$  les pressions au niveau du sol et à la hauteur maximale que peut atteindre l'aéroplane donné.

Si pendant le vol en hauteur, par un air calme, le pilote ne touche ni au moteur ni à l'équilibreur (désormais nous appellerons un tel vol la montée correcte d'un aéroplane rigide) on peut facilement obtenir l'équation  $h = f(t)$  d'une pareille montée en s'appuyant sur les calculs de ladite Note.

A une hauteur  $h$  donnée, la vitesse verticale du centre de gravité de l'appareil est

$$(1) \quad U = \frac{dh}{dt} = \frac{\rho_0}{P} \Delta M,$$

où  $\rho_0$  est le rendement du groupe moto-propulseur en vol horizontal au niveau du sol de l'aéroplane rigide (3),  $P$  son poids et  $\Delta M$  l'excès de puissance. La valeur de cet excès, qui varie avec la hauteur, est donnée par la formule

$$(2) \quad \Delta M = M_m \sqrt{\frac{p_h}{p_0}} - M_0 \sqrt{\frac{p_0}{p_h}},$$

où  $p_h$  est la pression à la hauteur  $h$ .

En désignant le rapport  $\frac{M_m}{M_0}$  par  $\mu$  (coefficient d'excès de puissance),

(1) Présentée dans la séance du 18 novembre 1912.

(2) *Comptes rendus*, t. 153, p. 237 (séance du 24 juillet 1911).

(3) L'erreur que l'on commet en admettant  $\rho_0$  constant est, comme le montrent des calculs plus approfondis, absolument négligeable.

on a

$$(3) \quad \mu = \frac{M_m}{M_0} = \frac{p_0}{p_m} = e^{\frac{H}{J}}$$

si  $H$  représente la hauteur maxima et  $J$  la hauteur homogène.

D'autre part, nous avons

$$(4) \quad \frac{p_0}{p_h} = e^{\frac{h}{J}}.$$

De ces relations on tire finalement l'équation différentielle du barogramme

$$(5) \quad \frac{dh}{e^{\frac{H}{J} - \frac{h}{J}} - e^{\frac{2H}{J}}} = \frac{M_m \rho_0}{P \mu} dt,$$

qui s'intègre sous la forme

$$(6) \quad h = H \left( 1 - \frac{2J}{H} \log \frac{Q' + m}{Q' - m} \right)$$

en posant

$$(7) \quad Q = e^{\frac{M_m \rho_0}{P J \sqrt{\mu}}}$$

et

$$(8) \quad m = \frac{\sqrt{\mu} - 1}{\sqrt{\mu} + 1}$$

L'équation (6) peut être simplifiée. En effet,  $\mu$  surpassant peu l'unité, on peut poser avec une approximation pratiquement suffisante

$$(9) \quad m = \frac{1}{4} L_n \mu$$

et

$$(10) \quad \log \frac{Q' + m}{Q' - m} = \frac{2m}{Q'}.$$

L'équation (6) devient ainsi

$$(11) \quad h = H \left( 1 - \frac{1}{Q'} \right).$$

Cette équation se vérifie avec une exactitude vraiment surprenante pour tous les barogrammes qui possèdent une allure suffisamment régulière sans inflexions et autres irrégularités trop prononcées qui, elles, sont dues à la manœuvre du pilote sur le moteur ou sur l'équilibre, ou bien à des

influences atmosphériques imprévisibles. Et par là même se trouve confirmée d'une manière empirique notre loi fondamentale de la montée.

Si, pour faire une épreuve, on impose d'avance au pilote d'effectuer une montée correcte avec un aéroplane rigide (dans les limites de possibilité), on pourra, d'après le barogramme obtenu, définir les valeurs de  $\mu$  et de  $\rho_0$ .

En effet, les constantes H et Q du barogramme donnent ces valeurs [équations (3) et (7)], à condition que l'on connaisse  $M_m$ . Or, pour connaître  $M_m$ , il suffit que la montée soit accomplie à pleine admission et que la vitesse de rotation  $\omega_0$  soit mesurée (pour le vol horizontal de l'aéroplane rigide), ces données permettant d'évaluer  $M_m$  d'après la courbe caractéristique du moteur.

La connaissance de la vitesse horizontale  $V_0$  (mesurée par une des méthodes préconisées à l'heure actuelle), donnerait en outre la possibilité de déterminer la poussée de l'hélice F. De cette façon, le barographe enregistreur, le tachymètre et l'anémomètre seraient complètement suffisants pour déterminer toutes les caractéristiques d'un aéroplane rigide donné.

L'intérêt de cette étude n'est donc pas limité à sa signification purement théorique ; elle possède encore une portée pratique puisqu'elle indique une nouvelle et simple méthode de mesures en plein vol.

PHYSIQUE. — *Loi de Stokes et charge de l'électron*. Note de M. **JULES ROUX**, présentée par M. E. Bouty.

On connaît la méthode imaginée par H.-A. Wilson pour la détermination de la charge moyenne des gouttelettes d'un nuage. Millikan l'a très heureusement modifiée par l'observation de gouttelettes isolées et a montré ainsi, d'une façon frappante, la structure discontinue de l'électricité (<sup>1</sup>). Je rappelle la marche suivie par ce savant.

Une gouttelette (rayon  $a$ , densité  $\Delta$ ) produite par pulvérisation (par ce procédé, on a des gouttes chargées d'un signe ou de l'autre) est introduite dans un condensateur horizontal, entre les plateaux duquel on peut établir un champ électrique d'intensité H. La goutte tombe, sous l'action de la pesanteur, avec une vitesse  $v_1$  donnée, en première approximation, par la loi de Stokes :

$$(1) \quad v_1 = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\Delta - \sigma}{\eta},$$

---

(<sup>1</sup>) *Physical Review*, Vol. XXXII, n° 4, avril 1911.



$\delta$  et  $\eta$  étant la densité et la viscosité de l'air du condensateur. On établit alors un champ électrique d'intensité  $H$  et de sens tel que la goutte remonte dans le condensateur. Si  $v_2$  désigne la vitesse sous l'action simultanée du champ électrique et du champ de gravitation,  $m$  la masse apparente de la sphère,  $E$  sa charge électrique, on a la relation rigoureuse

$$(2) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{HE - mg}.$$

On a, en outre,

$$(3) \quad m = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta).$$

L'élimination de  $a$  et de  $m$  entre (1), (2) et (3) donne la charge  $E$ . Il arrive que la goutte ainsi observée perde une partie de sa charge : soit  $E_1$  la nouvelle charge ; la différence  $E - E_1$  sera un multiple simple de la charge élémentaire.

Millikan trouva ainsi, pour des gouttelettes d'huile, des valeurs brutes variant de 7 à  $4,8 \cdot 10^{-10}$  U. E. S., suivant la grandeur du rayon. Il en conclut que la loi de Stokes devient inapplicable quand le rayon devient petit (de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen  $l$  du fluide), et il retrouva une formule de correction établie par Cunningham

$$(4) \quad v = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\Delta - \delta}{\eta} \left( 1 + A \frac{l}{a} \right)^{-1},$$

$A$  étant un coefficient numérique pouvant d'ailleurs, dans la théorie de Cunningham, varier de 0,815 à 1,63, suivant la nature des chocs des molécules du fluide contre la goutte. Millikan trouva  $A = 0,815$ , correspondant au cas de chocs mous (ceci revient à dire que la direction de la molécule après le choc est sans rapport aucun avec la direction avant le choc).

J'ai cherché à fixer, par des expériences directes, la valeur du coefficient  $A$  dans le cas de sphères de soufre de petits rayons. Pour cela, j'ai mesuré la vitesse  $v_1$  de chute de telles sphères dans l'air (densité  $\delta_1$ , viscosité  $\eta_1$ ), puis la vitesse  $v_2$  des mêmes sphères dans un liquide (densité  $\delta_2$ , viscosité  $\eta_2$ ). L'application de la loi de Stokes est légitime dans le cas de la chute dans le liquide et permet de calculer le rayon

$$(5) \quad r_2 = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\Delta - \delta_2}{\eta_2}.$$

Si la goutte tombait dans l'air, suivant la loi de Stokes, elle aurait une vitesse  $u_1$

$$(6) \quad u_1 = \frac{2}{9} g a^2 \frac{\Delta - \delta_1}{\eta_1}.$$

La comparaison de  $u_1$  et  $v_1$  permet de calculer la correction à apporter à la loi de Stokes.

Le Tableau suivant donne les résultats des mesures faites avec du soufre tombant dans le xylol (saturé de soufre).

$t_1$ .	$t_2$ .	$a$ .	$\frac{l}{a}$ .	$\tau_2$ .	A.
210.....	3,2	1,46	0,065	3,6	1,8
350.....	5,2	1,13	0,084	6	1,7
250.....	3,8	1,34	0,072	4,25	1,6
300.....	3,4	1,22	0,078	5,1	1,5
255.....	3,1	1,41	0,067	3,45	1,6
Moyenne....					1,64

$t_1$  est le temps de chute observé dans le xylol,

$t_2$  est le temps de chute observé dans l'air,

$\tau_2$  est le temps de chute calculé dans l'air,

A est le rayon en microns.

On trouve ainsi, comme valeur de A : 1,64, ce qui montre que les chocs des molécules de gaz sur les sphères de soufre doivent être considérés comme élastiques.

J'ai appliqué le résultat de ces mesures à des expériences faites pour la recherche de la charge élémentaire sur des gouttelettes de soufre.

Voici ce que j'ai obtenu :

$r_0$  et  $e_0$  sont calculés par application brute de la loi de Stokes,

$r_1$  et  $e_1$  sont calculés en faisant A = 1,64 dans la formule de Cunningham.

Numéros d'ordre.	$r_0$ .	$e_0 \times 10^{10}$ .	$r_1$ .	$e_1 \times 10^{10}$ .
1.....	0,391	7,9	0,321	4,12
2.....	0,422	7	0,354	4,08
3.....	0,655	5,16	0,592	4,09
4.....	0,815	5,2	0,740	4,03
5.....	1,092	5,3	1,016	4,33
6.....	1,115	5,2	1,035	4,25
7.....	1,135	5,1	1,061	4,25
8.....	1,330	4,8	1,260	4,21
Moyenne.....				4,17

La goutte n° 1 possédait 2 charges

» 2	» 1	»	
» 3	» 1	»	
» 4	» 7	»	et en a perdu 1 spontanément
» 5	» 5	»	» 1 »
» 6	» 5	»	» 1 »
» 7	» 11	»	» 3 »
» 8	» 14	»	et en a gagné 2 spontanément

La valeur  $4,17.10^{-10}$  ainsi trouvée pour  $e$  est approchée à 5 pour 100 près. Elle est inférieure de 15 pour 100 à celle  $4,981.10^{-10}$  que Millikan regarde comme exacte au millième près et se trouve parfaitement d'accord avec celle  $4,25.10^{-10}$  que M. Jean Perrin a tirée de l'étude du mouvement brownien.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la stabilité de l'équilibre d'un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur.* Note de M. JOUGUET, présentée par M. L. Lecornu.

1. La question de la stabilité adiabatique de l'équilibre a été traitée par Gibbs et par Robin. Toutefois les considérations présentées par ces auteurs ne sont pas sans appeler certaines améliorations. Je voudrais aborder ici le problème par une voie un peu différente (<sup>1</sup>). Mon raisonnement ne suppose pas le système exempt d'inertie, contrairement à une restriction que M. Duhem a cru nécessaire (*Énergétique*, t. II, p. 315).

2. Soit un système formé de plusieurs parties, trois pour fixer les idées. Entre les parties 1 et 2, les échanges de chaleur se font librement; au contraire, la partie 3 est enfermée dans une enceinte adiabatique. L'énergie interne de la partie 1 est une fonction  $U_1$  de la température absolue  $T_1$  et d'un ensemble d'autres variables que je désignerai collectivement par  $\alpha_1$ ; les énergies internes de 2 et de 3 sont de même  $U_2(\alpha_2, T_2)$  et  $U_3(\alpha_3, T_3)$ . Les variables étant *normales*, l'énergie interne de l'ensemble sera

$$U = U_1(\alpha_1, T_1) + U_2(\alpha_2, T_2) + U_3(\alpha_3, T_3) + \psi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

et le potentiel des actions extérieures sera  $\Omega(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ .

On peut remplacer les variables  $T_1, T_2, T_3$  par les entropies  $s_1(\alpha_1, T_1)$ ,  $s_2(\alpha_2, T_2)$ ,  $s_3(\alpha_3, T_3)$  des différentes parties, et l'on a

$$U + \Omega = u_1(\alpha_1, s_1) + u_2(\alpha_2, s_2) + u_3(\alpha_3, s_3) + \psi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) + \Omega(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

avec

$$\frac{\partial u_1}{\partial s_1} = T_1, \quad \frac{\partial u_2}{\partial s_2} = T_2, \quad \frac{\partial u_3}{\partial s_3} = T_3.$$

---

(<sup>1</sup>) Voir une indication dans ce sens, mais trop sommaire, dans mon Mémoire *Sur la similitude dans le mouvement des fluides*, § 5 (*Journal de l'École Polytechnique*, 1905).



Les parties 1, 2, 3 sont supposées avoir entre elles et avec l'extérieur *des liaisons holonomes dont les équations sont indépendantes des températures*. Après le changement de variables, ces équations ne contiennent donc pas  $s_1, s_2, s_3$ , mais seulement  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Soit  $\delta_{s_1} u_1$  la différentielle de  $u_1$ , prise en laissant  $s_1$  constant. On sait que, dans la position d'équilibre, on a

$$(1) \quad \frac{\partial u_1}{\partial s_1} = \frac{\partial u_2}{\partial s_2} \quad \text{et} \quad \delta_{s_1} u_1 + \delta_{s_2} u_2 + \delta_{s_3} u_3 + \delta\psi + \delta\Omega = 0$$

pour tous les  $\delta$  vérifiant les liaisons.

Les équations de liaison ne laissent indépendantes que les variables  $s_1, s_2, s_3$  avec un certain nombre d'autres que je désignerai collectivement par  $\alpha$ . Posons d'ailleurs  $\sigma = s_1 + s_2$ . Dès lors  $U + \Omega$  devient une fonction  $Y(\alpha, s_1, \sigma, s_3)$ .

3. Il résulte de (1) que, dans la position d'équilibre, la différentielle première de  $Y$ , prise en considérant  $\sigma$  et  $s_3$  comme constants, est identiquement nulle. Je dis que, *si la fonction  $Y$ , où l'on fait  $\sigma$  et  $s_3$  constants, est minimum, l'équilibre est stable quand le système TOTAL est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur*.

Les mouvements étant adiabatiques, on a,  $W$  étant la force vive,

$$(2) \quad dY + dW = 0$$

$$(3) \quad d\sigma > 0, \quad ds_3 > 0.$$

A partir de la position d'équilibre  $\alpha_0, s_{10}, \sigma_0, s_{30}$ , imposons au système une perturbation qui soit adiabatique pour le système total et pour la partie 3. Le raisonnement classique de Dirichlet permettra, au moyen de (2), de démontrer que le mouvement consécutif à cette perturbation reste petit, c'est-à-dire que l'équilibre est stable, pourvu que  $Y$  jouisse de la propriété suivante :

On peut déterminer un nombre  $\varepsilon$  tel que, pour tous les points autres que le point  $\alpha_0, s_{10}, \sigma_0, s_{30}$  appartenant au domaine

$$|\alpha - \alpha_0| \leq \varepsilon, \quad |s_1 - s_{10}| \leq \varepsilon, \quad 0 < \sigma - \sigma_0 < \varepsilon, \quad 0 < s_3 - s_{30} < \varepsilon,$$

la fonction  $Y$  soit plus grande qu'au point  $\alpha_0, s_{10}, \sigma_0, s_{30}$ .

Or, cette propriété est évidente. Donnons à  $\alpha, s_1, \sigma, s_3$  les accroissements  $\rho h, \rho k, \rho l, \rho m$  à partir de l'équilibre ( $h^2 + k^2 + l^2 + m^2 = 1$ ) ; l'accroissement de  $Y$  est

$$\Delta Y = \rho l \left( \frac{\partial Y}{\partial \sigma} + \rho A \right) + \rho m \left( \frac{\partial Y}{\partial s_3} + \rho B \right) + \rho^2 \rho (F + \rho G).$$

Pour des valeurs assez petites de  $\rho$ ,  $F + \rho G$  est positif, car  $Y$  est minimum si  $\sigma$  et  $s_3$  sont constants. D'ailleurs

$$\frac{\partial Y}{\partial \sigma} = \frac{\partial u_2}{\partial s_2} = T_2 > 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial s_3} = T_3 > 0.$$

Le raisonnement classique de la théorie des minima (voir JORDAN, *Cours d'Analyse*, t. I, § 396) montre qu'il suffit de prendre  $\rho$  assez petit pour que  $\Delta Y$  soit positif quand  $l$  et  $m$  le sont.

4. On a supposé que la perturbation respectait les relations supplémentaires. On peut s'affranchir de cette restriction par la voie indiquée par M. Duhem (*Énergétique*, t. II, p. 395 et suiv.).

5. Pour juger si  $Y$  est minimum, il suffit d'ailleurs d'examiner, autour de la position d'équilibre, les états voisins dans lesquels les parties 1 et 2 ont des températures égales, ce qui revient à considérer  $Y$  comme indépendant de  $s_1$ . On montre facilement, en effet, que, en un état quelconque,  $Y$  est plus grand qu'en un autre état où  $\alpha$ ,  $s_3$ ,  $\sigma$  sont les mêmes, mais où les parties 1 et 2 ont des températures égales.

6. Supposons maintenant que les parties 1 et 2 existent seules. Il est alors facile de déduire du théorème précédent le suivant, donné par Gibbs et par Robin : *Si l'entropie  $\sigma$  est maximum pour toutes les variations des variables qui laissent  $Y$  constant, le système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur est en équilibre stable.*

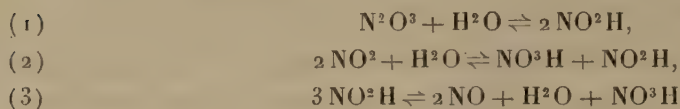
CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de la température sur l'équilibre des acides nitreux et nitrique, formés à partir des oxydes d'azote et de l'eau.* Note de MM. E. BRINER et E.-L. DURAND, présentée par M. G. Lemoine.

Nous avons montré, dans une Note précédente (<sup>1</sup>), que les réactions qui interviennent dans les systèmes formés à partir des corps ( $\text{NO} - \text{NO}^3\text{H}$ ), ( $\text{NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ ), ( $\text{N}^2\text{O}^3 - \text{H}^2\text{O}$ ), ( $\text{NO}^2 - \text{NO}^3\text{H}$ ) sont des réactions d'équilibre soumises à la loi d'action des masses. Par l'application de cette loi, on détermine aisément, à température constante, l'influence sur l'équilibre de la variation de concentration de chacun des constituants.

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 582.

Dans le cas général, la phase aqueuse renferme en solution  $\text{NO}^2$ ,  $\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^2\text{H}$ ,  $\text{NO}^3\text{H}$ ; en vertu du principe du déplacement de l'équilibre, chacune des réactions



s'effectuera dans le sens endothermique lorsque la température s'élève.

Pour mettre en évidence l'action de la température, nous nous sommes placés dans des conditions telles que les corps facilement dosables soient en quantité prépondérante. En traitant par exemple,  $\text{N}^2\text{O}^3$  par un grand excès d'eau, on pouvait prévoir que la réaction (3) serait prédominante. La quantité de  $\text{N}^2\text{O}^3$  à l'état dissous devient négligeable en raison de la réaction (1). Les solutions obtenues dans nos essais sont cependant légèrement colorées en bleu par une faible quantité de  $\text{N}^2\text{O}^3$ . Pour l'étude complète du problème, nous ne commettrions qu'une petite erreur en ne tenant pas compte de la présence de  $\text{N}^2\text{O}^3$ <sup>(1)</sup>; mais comme d'autre part l'évaluation de la concentration de  $\text{NO}$  dans la phase liquide ne pouvait être suffisamment précise, nous nous sommes bornés à déterminer le rapport ( $\text{NO}^2\text{H} : \text{NO}^3\text{H}$ ) à différentes températures.

La méthode expérimentale sera décrite dans un Mémoire ultérieur : disons cependant que nous avons prélevé une quantité pesée de la phase aqueuse en la recevant dans une solution de  $\text{NaOH}$ . Nous avons ensuite effectué sur le liquide alcalin les dosages de nitrate et de nitrite.

Les chaleurs de formation des corps qui entrent dans la réaction (3) sont connues; on en tire la valeur de la tonalité thermique de cette réaction, soit  $-18^{\text{Cal}},4$ . Pour une élévation de la température, il y aura donc mise en liberté de  $\text{NO}$ , par conséquent augmentation de pression, et diminution du rapport ( $\text{NO}^2\text{H} : \text{NO}^3\text{H}$ ).

Nos expériences confirment pleinement ces conclusions; voici quelques-uns de nos résultats :

---

(1) Pour nous en assurer, nous avons effectué des comparaisons colorimétriques de nos solutions avec des solutions de  $\text{N}^2\text{O}^3$  dans un liquide chimiquement indifférent, tel que  $\text{CCl}^4$ ; ces essais, au surplus, ont confirmé notre interprétation des phénomènes colorimétriques, à savoir que les colorations vertes résultent du mélange dans la solution de  $\text{NO}^2$  avec  $\text{N}^2\text{O}^3$ , et qu'il faut attribuer seulement à ce dernier les colorations bleues.



Température de l'essai.....	0°	17°	30°	40°
Rapport moléculaire (NO <sup>2</sup> H : NO <sup>3</sup> H).....	1,54	1,32	1,02	0,76

On peut conclure de nos recherches que, dans les systèmes que nous avons étudiés, *l'élévation de la pression de NO et l'abaissement de la température favorisent la formation de NO<sup>2</sup>H.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *La constitution de l'eau et la variation thermique de son aimantation.* Note de M. AUGUSTE PICCARD, présentée par M. J. Violle.

Une Note récente <sup>(1)</sup> a donné le coefficient du diamagnétisme de l'eau à différentes températures.

Ce coefficient, rapporté à l'unité de masse, augmente avec la température et paraît atteindre une valeur constante de  $0,7228 \cdot 10^{-6}$  peu au-dessus de 100° C. ; cette valeur est de 0,75 pour 100 plus grande que celle observée à 0°, qui est  $0,7174 \cdot 10^{-6}$ .

J'ai essayé de mettre ces faits d'accord avec la règle qui veut que, en général, chaque corps ait un diamagnétisme constant aussi longtemps qu'il ne change pas d'état. En me rappelant que, au point de fusion, on observe chez certains corps un changement brusque du diamagnétisme, j'ai été amené à supposer que, dans l'eau à température ordinaire, il y a deux substances différentes en équilibre.

Cette hypothèse n'est pas nouvelle. Duclaux, entre autres, l'a invoquée pour expliquer la dilatation et la couleur de l'eau. Elle s'accorde aussi avec le fait que le coefficient de dilatation des solutions aqueuses ne présente qu'à une échelle réduite les anomalies de celui de l'eau. En admettant que la moins dense des deux modifications de l'eau soit identique à la glace nous pouvons, rien que d'après la densité, calculer approximativement le pourcentage de celle-ci à toutes les températures. En particulier nous en trouvons à 0° à peu près 29,1 dans l'eau liquide et à 100° environ 1 pour 100.

Si donc la formation de 28 pour 100 de glace fait diminuer l'aimantation de l'eau de 0,75 pour 100, la congélation à 0° devrait, en formant 71 pour 100 de glace, produire une diminution brusque de l'aimantation de

$$\frac{71 \cdot 0,75}{28} \text{ pour } 100 = 1,9 \text{ pour } 100.$$

(1) WEISS et PICCARD, *Comptes rendus*, t. 155, 9 décembre 1912, p. 1234.

J'ai prié M. G. Foëx, qui dispose de l'appareillage nécessaire, de vérifier cette hypothèse en comparant les susceptibilités de la glace et de l'eau à masse égale. D'après ses mesures, la susceptibilité de l'eau baisse de 2,4 pour 100 au moment de la congélation, ce qui est en concordance suffisante avec la théorie précédente.

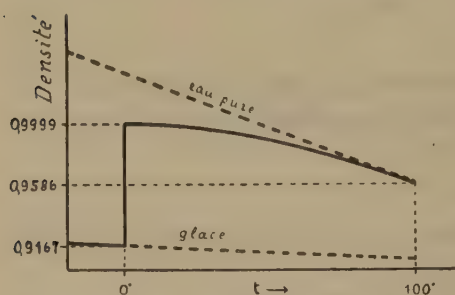


Fig. 1

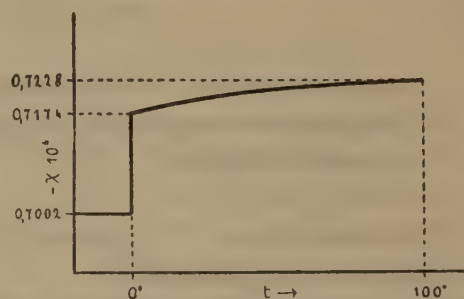


Fig. 3

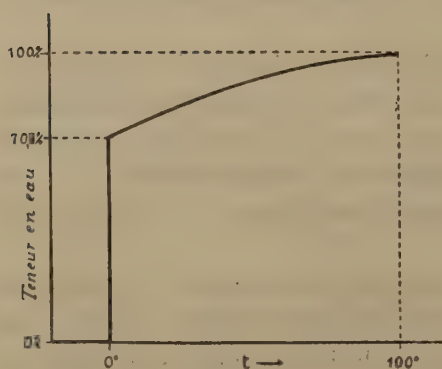


Fig. 2

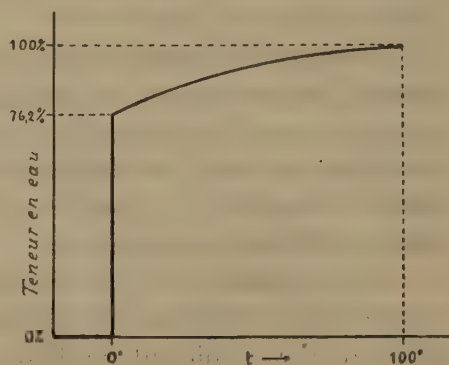


Fig. 4

Pour montrer que non seulement à 0°, mais encore pour toutes les températures entre 0° et 100°, l'analyse de l'eau par l'étude soit de la densité, soit de l'aimantation, conduit à des conclusions semblables, représentons en trait plein, dans la figure 1, la densité de l'eau aux différentes températures. La ligne pointillée supérieure donne la densité qu'elle aurait s'il ne se formait pas de glace. Les différences d'ordonnées fournissent, en admettant que la glace dissoute dans l'eau ait la densité de la glace solide (ce qui ne peut être que grossièrement approché), la composition de l'eau représentée dans la figure 2.

La figure 3 indique la susceptibilité de la glace et de l'eau telle qu'elle a

été mesurée et la figure 4 donne la composition de l'eau qui résulte des mesures magnétiques.

On remarquera la concordance des graphiques 2 et 4. On représente donc l'ensemble des propriétés volumétriques et magnétiques de l'eau, en admettant qu'elle contient entre 0° et 100°, en proportion décroissante, une substance qui a même densité et même aimantation que la glace.

Toutes mes mesures se rapportant à l'eau liquide concordent entre elles à 1 pour 1000. La détermination de la glace est exacte à quelques pour 1000 près. Il en résulte pour la production de glace dans l'eau, représentée dans la figure 4, une incertitude de l'échelle allant jusqu'à 5 pour 100.

Si l'on renonçait à déterminer la susceptibilité en valeur absolue, on pourrait, sans trop de difficultés, modifier les appareils de façon à atteindre une précision 10 fois plus grande en valeur relative et résoudre plus complètement la question de la composition de l'eau.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mode d'ionisation de l'acide sulfurique en solution aqueuse étendue.* Note de M. J.-A. MULLER, présentée par M. A. Haller.

L'acide sulfurique, en sa qualité d'acide bibasique, est susceptible de se dissocier électrolytiquement en donnant, par molécule, soit un ion négatif divalent  $\text{SO}^4$  et deux ions hydrogène, soit un ion négatif monovalent  $\text{SO}^4\text{H}$  et un ion hydrogène.

Afin de trouver lequel de ces deux modes de dissociation est celui qui se produit réellement en solution étendue, j'ai fait une série de déterminations de coefficients d'ionisation et de chaleurs de dilution de solutions aqueuses d'acide sulfurique, dans le but de chercher, à l'aide des données obtenues, la nature de l'ionisation qui vérifie les lois des solutions étendues.

En supposant que l'acide sulfurique se dissocie en ions  $\text{SO}^4\text{H}$  et  $\text{H}$ , l'équation d'équilibre, en solution très étendue, est la suivante :

$$\frac{i^2}{v(1-i)} = K_{\infty},$$

$K_{\infty}$  étant la constante d'équilibre pour une dilution infinie et  $i$  désignant le coefficient d'ionisation correspondant au volume moléculaire  $v$ . Pour les solutions plus concentrées, le rapport précédent varie avec  $v$ , mais il tend vers une valeur constante au fur et à mesure que  $v$  augmente, ainsi qu'on



le voit sur le Tableau suivant où  $K_v$  désigne la valeur de ce rapport correspondant à la dilution  $v$  :

14°.

$K_v$ .....	0,0587	0,0342	0,0293	0,0271
$v$ .....	25,09	100,11	200,30	401,0

26°.

$K_v$ .....	0,0455	0,0249	0,0206	0,0186
$v$ .....	25,20	100,40	200,82	402,0

38°.

$K_v$ .....	0,0364	0,0187	0,0151	0,0135
$v$ .....	25,30	100,77	201,77	403,7

Si l'acide sulfurique se dissociait en ions  $\text{SO}^4$  et  $2\text{H}$ , l'expression du rapport correspondant à l'équilibre serait la suivante :

$$\frac{4i^3}{v^2(1-i)}.$$

Or la valeur de ce rapport varie rapidement avec  $v$  jusqu'aux plus grandes dilutions essayées.

La quantité  $K_v$ , dont il a été question plus haut, diminuant continûment avec  $v$  et tendant vers une constante pour  $v = \infty$ , la courbe

$$K_v = f(v)$$

qui exprime la valeur de  $K_v$  en fonction de  $v$  finit, pour une dilution assez grande, par se confondre avec un arc d'hyperbole ayant pour équation

$$(1) \quad (K_v - K_\infty)(v + \mu) = \lambda,$$

$\mu$  et  $\lambda$  étant des constantes. Cette équation permet, à l'aide des données précédentes et en utilisant les nombres relatifs aux dilutions les plus grandes, de calculer  $K_\infty$  et, par suite,  $\log_e K_\infty$ , aux différentes températures expérimentées. On trouve ainsi,  $T$  étant la température absolue :

$$\log_e K_\infty = 28,8722 - 0,189883T + 0,00026633T^2,$$

d'où l'on tire

$$(2) \quad \frac{d \log_e K_\infty}{dT} = 0,00053266T - 0,18988.$$

D'autre part, pour une dilution suffisante, le coefficient d'ionisation  $i$  est lié au volume moléculaire par une relation analogue à celle exprimée

par l'équation (1); on a donc,  $a$  et  $b$  étant des constantes,

$$(3) \quad (1-i)(v+a) = b.$$

Enfin, en désignant par  $\sigma$  la chaleur de dilution au volume  $v$  de l'acide sulfurique moléculaire (mol. gr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre) et par  $\omega$  la valeur limite de  $\sigma$ , pour  $v = \infty$ , on a également,  $\alpha$  et  $\beta$  étant des constantes,

$$(4) \quad (\omega - \sigma)(v + \alpha) = \beta.$$

Des équations (3) et (4) on tire, par différentiation, l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma}{di} = \frac{\beta}{b} \left( \frac{v + \alpha}{v + \alpha} \right)^2.$$

Le rapport  $\frac{d\sigma}{di}$  exprime l'effet thermique, par unité d'ionisation, correspondant à une augmentation infiniment petite du volume moléculaire  $v$ . Cet effet thermique est la somme de la chaleur de dilution de l'acide non ionisé  $q_1$ , de la chaleur de dilution des ions libres hydratés ou non  $q_2$  et de la chaleur d'ionisation, dans les conditions des expériences, au moment de l'équilibre  $q$ . Au fur et à mesure que  $v$  augmente,  $q_1$  et  $q_2$  tendent vers zéro; pour  $v = \infty$ , on a donc

$$(5) \quad q = \frac{\beta}{b}.$$

Les constantes  $\beta$  et  $b$  pouvant se déterminer à l'aide des déterminations faites, on en déduit les valeurs correspondantes de  $q$ .

Pour une dilution infinie, on doit avoir,  $-q$  représentant la chaleur de combinaison des ions  $\text{SO}_4\text{H}$  et  $\text{H}$ , dans les conditions des expériences, au moment de l'équilibre, la relation connue qui exprime le déplacement de l'équilibre avec la température

$$\frac{d \log_e K_\infty}{dT} = \frac{-q}{2T^2}.$$

Le Tableau suivant donne les valeurs des deux membres de cette équation, calculées à l'aide des relations (2) et (5), pour les températures absolues  $T$  :

T.	287°.	299°.	311°.
$\frac{d \log_e K_\infty}{dT} \dots \dots$	$-0,0370$	$-0,0306$	$-0,0242$
$\frac{-q}{2T^2} \dots \dots \dots$	$-0,0089$	$-0,0235$	$-0,0207$

Sauf pour la température de  $287^{\circ}$ , où les deux expressions trouvées sont assez différentes, l'accord est, au contraire, satisfaisant pour les deux autres températures, surtout si l'on a égard aux difficultés que présente la détermination exacte des chaleurs de réaction aux grandes dilutions et si l'on remarque que les équations ayant servi à calculer les constantes ne sont correctes que pour des dilutions supérieures à celles qu'on a utilisées pour les obtenir.

En résumé, il paraît résulter, des déterminations précédentes, qu'en solution aqueuse diluée, au moins, l'acide sulfurique s'ionise en donnant les ions  $\text{SO}^4\text{H}$  et  $\text{H}$  et que cette ionisation se fait avec dégagement de chaleur, dans les limites des températures expérimentées.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'écrouissage sans déformation.* Note de  
M. HANRIOT, présentée par M. H. Le Chatelier.

On s'accorde habituellement à lier la notion de l'écrouissage à la déformation subie par le métal, soit dans sa forme extérieure, soit dans sa structure intime; en effet, la métallographie nous montre que les cristaux d'un alliage se fragmentent par l'écrouissage et se reforment par le recuit. J'ai cependant montré, dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. 155, p. 971), que l'étirage pouvait, dans certaines conditions, diminuer l'écrouissage tout en augmentant la déformation. Je me suis proposé, dans la présente Note, d'établir que l'on peut écrouir un métal sans le déformer.

Dans un bloc d'acier, j'ai fait forer un mortier cylindrique ayant  $50^{\text{mm}}$  de diamètre, et j'ai fait ajuster, aussi exactement que possible, deux cylindres d'acier faisant l'office de pistons. Entre les deux, j'ai placé un cylindre d'argent de même diamètre, ayant  $15^{\text{mm}}$  de hauteur et pesant  $98^{\text{g}},7$ . Ce cylindre a été recuit après son ajustage : le piston a reçu alors dix coups d'un balancier très puissant. L'appareil étant défait, on voit que l'argent a légèrement bavé entre le piston et le mortier; on détache ces bavures, elles pèsent  $0^{\text{g}},649$ . Elles représentent la déformation subie par le métal qui est ainsi de 6,5 pour 1000; et cependant l'examen de la dureté révèle un écrouissage notable; elle était 23,5 avant la compression; elle est devenue 39,5 après; l'écrouissage défini par le rapport des deux duretés était donc 1,68.

J'ai voulu rechercher si la surface seule avait subi l'écrouissage ou si



celui-ci avait pénétré dans toute la masse et y était également réparti. J'ai donc fait scier le cylindre suivant son axe et perpendiculairement; j'ai attaqué la surface à l'acide nitrique pour enlever la couche que la scie avait pu écrouir, et j'ai pris les duretés en divers points :

	Surface : 39,5.
Centre.....	38,7
Sur la coupe suivant l'axe.....	38,6 — 38,8 — 39,9

Ainsi l'écrouissage a pénétré presque uniformément dans toute la masse; toutefois, les empreintes, faites sur la section parallèle à l'axe, sont légèrement ovalisées, ce qui révèle une faible dissymétrie dans la répartition de l'écrouissage.

Un cylindre de zinc, comprimé dans le même appareil, m'a fourni des résultats analogues; toutefois, après compression, les empreintes ont toujours été irrégulières, en sorte que les mesures manquent de précision.

Dans ce qui précède, l'écrouissage a été constaté par la variation d'une seule des propriétés physiques du métal, la dureté. Il était important de voir si les autres propriétés mécaniques étaient également modifiées. J'ai donc découpé, dans le cylindre d'argent comprimé, deux minuscules barrettes qui ont été soumises à la traction, l'une directement, l'autre après recuit. Voici les résultats obtenus :

	Dureté.	Allongement pour 100.	Charge de rupture.
Argent recuit.....	23,5	18,3	8,8
Argent comprimé.....	39,5	10	10,6

Il s'agit donc bien d'un véritable écrouissage qui atteint à la fois la dureté, l'allongement et la charge de rupture.

L'expérience précédente laissait toutefois un doute, le métal ayant subi une déformation, minime il est vrai, mais réelle; j'ai donc recommencé l'expérience en opérant avec de petits cubes de métal noyés dans un liquide qui répartissait la pression également en tous sens; enfin, la pression, au lieu d'être effectuée par choc, avait lieu régulièrement au moyen d'une presse hydraulique. Par contre, je ne pouvais opérer que sur de petits échantillons, à cause de la difficulté d'obtenir de grands joints étanches aux liquides sous de fortes pressions, en sorte que je n'ai pu mesurer que la dureté.

Je n'ai guère pu dépasser 10000<sup>kg</sup> par centimètre carré, les mortiers se déformant ou éclatant sous des pressions plus élevées.

Une première expérience a porté sur trois cubes de métaux (argent, cuivre, aluminium) noyés dans de la vaseline. Voici les duretés avant et après compression :

	Avant compression.	Après compression.	Écrouissage.
Argent.....	19,4	36	1,8
Cuivre.....	27	46,1	1,70
Aluminium.....	14,6	19	1,30

Une deuxième série a porté sur les métaux suivants :

	Avant compression.	Après compression.	Écrouissage.
Argent.....	20,3	32,2	1,58
Fer.....	57,7	62,3	1,10
Laiton.....	24	36,5	1,52
Zinc.....	33,1	43	1,33

Dans aucun cas, les cubes de métal n'étaient sensiblement déformés; on doit donc conclure que la compression suffit pour écrouir les métaux, en dehors de toute déformation.

Il est en outre intéressant de remarquer que, sous une même pression, les métaux s'écrouissent très différemment : l'argent est celui qui s'écrouit le plus parmi ceux que j'ai essayés; j'étais arrivé à un résultat analogue par des essais au laminage.

Le cube de laiton recuit avait été poli et attaqué par le procédé de M. Charpy, puis photographié. Après compression, on a photographié à nouveau le même point : les cristaux n'avaient pas été modifiés.

Ces expériences montrent donc que *l'écrouissage peut avoir lieu sans modification de la forme extérieure ou de la structure intérieure de l'alliage. Il est, au contraire, en rapport avec la compression subie par le métal.*

Les modifications de structure du métal sont en rapport avec la déformation qu'il a subie et non avec son écrouissage.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques propriétés des azotites alcalins.* Note de M. MARCEL OSWALD, présentée par M. Le Chatelier.

L'azotite de soude *ordinaire* du commerce renferme, après séchage à l'étuve, environ 90 pour 100 d'azotite; le reste est constitué surtout par du sulfate, de l'azotate, du chlorure de sodium et par un peu de sable. Il

suffit, pour l'amener à l'état de pureté complète, de trois ou quatre cristallisations par refroidissement brusque de la solution saturée à chaud. Les eaux mères, plus riches en impuretés, ont une coloration jaune plus foncée que la solution d'azotite pur. La présence d'une quantité notable de sulfate de soude diminue beaucoup la solubilité de l'azotite dans l'eau. L'azotite de soude pur permet alors de préparer celui d'argent par précipitation, puis ceux de potassium, lithium et métaux alcalino-terreux, par double décomposition avec les chlorures de ces métaux.

*Aspect des sels.* — Celui de sodium est blanc, un peu jaunâtre lorsqu'on en examine la poudre par réfraction sous une certaine épaisseur, inaltérable à l'air même en solution chauffée à  $120^{\circ}$ , et non hygroscopique. Celui de potassium est plus inaltérable encore, mais de coloration un peu plus jaune; il est très déliquescent. En masse fondue, puis solidifiée, il est légèrement flexible, surtout à chaud.

*Points de fusion.* — En chauffant ces azotites dans le vide, dans un appareil tout en verre soudé communiquant avec une jauge de Mac Leod et une trompe à mercure, j'ai déterminé d'abord les températures auxquelles leur décomposition devient sensible. J'ai obtenu ainsi environ  $320^{\circ}$  pour  $\text{NaNO}^2$  et  $350^{\circ}$  pour  $\text{KNO}^2$ .

J'ai alors déterminé les points de fusion au moyen d'un couple thermo-électrique cuivre-constantan, calibré par une comparaison directe avec un thermomètre à mercure (<sup>1</sup>). J'ai obtenu  $217^{\circ}$  pour  $\text{NaNO}^2$  et  $297^{\circ},5$  pour  $\text{KNO}^2$  (<sup>2</sup>). De même que leurs solutions aqueuses, les sels fondus sont jaunes.

*Densité des solides.* — Après fusion, puis refroidissement, on a pris les densités des sels par rapport au pétrole anhydre (conservé sur des fils de sodium) à  $0^{\circ}$ , en utilisant la méthode du flacon. On a trouvé ainsi, pour la densité par rapport à l'eau à  $0^{\circ}$ , 2,168 pour  $\text{NaNO}^2$  et 1,912 pour  $\text{KNO}^2$ . Ces densités sont un peu inférieures à celles des nitrates correspondants.

*Densité des solutions.* — J'ai déterminé la solubilité de ces sels dans l'eau

---

(<sup>1</sup>) Les azotites alcalins, chauffés peu au-dessus de leurs points de fusion respectifs, n'attaquent pas sensiblement le verre ordinaire, le verre vert et le verre brun de Thuringe; cela m'a permis de protéger le couple au moyen d'un tube de verre ordinaire. Le verre d'Iéna, quoique bien moins fusible, est altéré dans ces conditions.

(<sup>2</sup>) Divers avait donné  $213^{\circ}$  pour le P. F. de  $\text{NaNO}^2$  (*J. of Chem. Soc.*, t. LXXV, 1099, p. 86).



et construit le diagramme du système ternaire eau-azotite de soude-azotate de soude entre 0° et 103° (1). Comme les solubilités sont élevées, j'ai pris les densités de quelques solutions, qui peuvent être intéressantes dans les séparations de certains mélanges par densités. Ces nombres ont été obtenus par la méthode du flacon, par rapport à l'eau à 0°. J'ai obtenu :

A 20°, solution saturée  $\text{NaNO}_2$  (45,8 de sel pour 100 de solution)..... 1,3585  
 A 18°, solution saturée  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NaNO}_3$  (23,3  $\text{NaNO}_3$ , et 32,15  $\text{NaNO}_2$   
 pour 100 de solution)..... 1,4579

A 17°, 5 pour les solutions de  $\text{KNO}_3$  :

Teneur en sel pour 100 de solution.	20,7	36,3	48,3	64,6	74,5 (sat.)
Densités .....	1,1338	1,2542	1,3343	1,5365	1,6464

Cette dernière solution est donc assez dense; elle présente aussi une notable viscosité.

PHYSICO-CHIMIE. — *Photolyse de divers sucres complexes (bioses et trioses) par les rayons ultraviolets.* Note de MM. DANIEL BERTHELOT et HENRY GAUDECHON, présentée par M. E. Jungfleisch.

Les rayons ultraviolets, en agissant sur les solutions de maltose et de saccharose, dédoublent les grosses molécules de ces polyoses en molécules plus simples (glucose + glucose pour le premier; glucose + lévulose pour le second), puis décomposent ces mélanges de monoses avec dégagement gazeux, comme nous l'avons montré il y a plus de deux ans (*Comptes rendus*, t. 151, p. 395); les solutions irradiées étaient devenues légèrement acides : l'acidité calculée en acide lactique était voisine de 0<sup>g</sup>,01 pour 100<sup>cm</sup><sup>3</sup>. Une telle acidité peut contribuer, bien que pour une faible part, à l'inversion du saccharose; mais elle ne peut jouer aucun rôle dans l'inversion du maltose. M. Bourquelot a montré (*Journal Anat. et Phys.*, 1886, p. 162) que « la résistance du maltose à l'action des acides est infiniment plus grande que celle du saccharose »; il a indiqué notamment que des solutions d'acide lactique à 0<sup>g</sup>,50 pour 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> ne produisent aucune inversion du maltose en une demi-heure à 110°. Cette température et cette acidité étant bien supérieures à celles de nos essais, il est certain que c'est à la lumière ultraviolette

(1) *Huitième Congrès international de Chimie appliquée*, t. II, 1912, p. 205.<sup>(1)</sup>

qu'est due l'inversion du maltose dans ceux-ci ; *a fortiori* est-elle capable de réaliser l'inversion beaucoup plus facile du saccharose.

Nous avons poursuivi l'étude méthodique de l'action des diverses régions de l'ultraviolet sur les principaux polyoses, en solutions aqueuses à 10 pour 100, dont nous devons des échantillons bien cristallisés à l'obligeance de MM. G. Bertrand, Bourquelot et Tanret.

*Bioses.* — Des solutions de *maltose* et de *lactose* exposées 6 mois (17 mai-27 novembre 1912) à la lumière solaire ( $\lambda > 0^{\mu}, 294$ ) n'ont dégagé aucun gaz. Les solutions sont neutres et ne réduisent pas à froid la liqueur de Fehling, mais donnent avec  $\text{AzO}^3\text{Ag}$  ammoniacal une trace de réduction.

Dans le début de l'ultraviolet moyen ( $\lambda > 0^{\mu}, 25$ , lampe à mercure et écran de verre mince) on observe, comme pour le saccharose, deux stades successifs : d'abord une inversion sans dégagement gazeux, puis, quand la concentration en monoses est suffisante, un dégagement gazeux qui croît régulièrement. En 38 heures, à 10<sup>mm</sup> de la lampe ( $t = 55^{\circ}$ ), 2<sup>cm³</sup> de *maltose* ont donné 0<sup>cm³</sup>, 27 de gaz (0<sup>cm³</sup>, 18 CO ; 0<sup>cm³</sup>, 09 H<sup>2</sup>) ; et 2<sup>cm³</sup> de *lactose*, 0<sup>cm³</sup>, 30 de gaz (0<sup>cm³</sup>, 20 CO ; 0<sup>cm³</sup>, 10 H<sup>2</sup>). Cette composition (2<sup>vol</sup> CO pour 1<sup>vol</sup> H<sup>2</sup>) est bien celle déjà trouvée pour les aldoses qui résultent du dédoublement (glucose, galactose). Les solutions sont neutres, ne réduisent pas à froid la liqueur de Fehling, réduisent légèrement à froid  $\text{AzO}^3\text{Ag}$  ammoniacal.

Sous l'action d'une source plus riche en ultraviolet moyen et extrême [lampe Heraeus de 110 volts en régime normal (80 volts aux bornes)] les solutions deviennent acides, réduisent à froid la liqueur de Fehling, donnent un dépôt miroitant avec  $\text{AzO}^3\text{Ag}$  ammoniacal ; les gaz CO<sup>2</sup> et CH<sup>4</sup> apparaissent ; la composition des mélanges est à peu près la même pour les divers bioses : *maltose* (0, 29 CO ; 0, 51 H<sup>2</sup> ; 0, 14 CO<sup>2</sup> ; 0, 06 CH<sup>4</sup>) ; *lactose* (0, 29 CO ; 0, 48 H<sup>2</sup> ; 0, 16 CO<sup>2</sup> ; 0, 07 CH<sup>4</sup>) ; *tréhalose* (0, 30 CO ; 0, 54 H<sup>2</sup> ; 0, 10 CO<sup>2</sup> ; 0, 06 CH<sup>4</sup>) ; *gentiobiose* (0, 26 CO ; 0, 52 H<sup>2</sup> ; 0, 14 CO<sup>2</sup> ; 0, 08 CH<sup>4</sup>).

En régime plus poussé, H<sup>2</sup> augmente en raison de l'attaque plus profonde des fonctions alcooliques. Le *maltose* (*loc. cit.*) donne 0, 10 CO ; 0, 64 H<sup>2</sup> ; 0, 17 CO<sup>2</sup> ; 0, 09 CH<sup>4</sup>, et le *tréhalose* 0, 10 CO ; 0, 68 H<sup>2</sup> ; 0, 14 CO<sup>2</sup> ; 0, 08 CH<sup>4</sup>.

*Trioses.* — Leur scission par les diastases se fait en deux échelons, comme l'ont montré les beaux travaux de M. Bourquelot. Une première diastase dédouble le triose en monose et biose ; une seconde diastase dédouble le biose en 2<sup>mol</sup> de monoses. Ainsi le raffinose est dédoublé en lévulose et mélibiose ; puis le mélibiose en glucose et galactose. De

même le mélézitose est dédoublé en glucose et touranose; puis le touranose en glucose et lévulose. Si les rayons ultraviolets opéraient de même en deux échelons, on le reconnaîtrait immédiatement à la nature et à la vitesse du dégagement gazeux qui seraient tout à fait différentes selon que le premier monose formé serait le glucose ou le lévulose. Or on observe bien, comme pour les bioses, un premier stade sans dégagement gazeux; mais la scission du triose en trois monoses se fait d'un seul coup: les rayons font donc l'office des diastases les plus diverses. Le *raffinose*, le *mélézitose* et le *gentianose*, dans le début de l'ultraviolet moyen ( $\lambda > 0^{\mu}, 25$ ), donnent sensiblement le même mélange ( $0,77 \text{ CO} : 0,23 \text{ H}^2$ );  $2^{\text{cm}^3}$  de solution en 23 heures, à  $12^{\text{mm}}$  de la lampe ( $t = 60^{\circ}$ ) dégagent en moyenne  $0^{\text{cm}^3}, 50$  de gaz. La scission de chaque triose en  $2^{\text{mol}}$  d'aldoses dont chacun dégage  $2^{\text{vol}}$  CO,  $1^{\text{vol}}$  H $^2$ , et  $1^{\text{mol}}$  de lévulose qui dégage  $1^{\text{vol}}$  CO correspondrait au rapport  $0,75 \text{ CO} : 0,25 \text{ H}^2$ . En raison de la plus facile décomposition du lévulose, la teneur de CO est un peu plus forte. Les solutions sont neutres, ne réduisent pas à froid la liqueur de Fehling; mais réduisent légèrement à froid Az O $^3$  Ag ammoniacal et décolorent Mn O $^4$  K acide à froid.

Dans l'ultraviolet moyen et extrême (lampe Westinghouse de 220 volts, au régime de 3,8 ampères sous 52 volts aux bornes), le dégagement gazeux est plus rapide; CO $^2$  et CH $^4$  apparaissent; les liqueurs s'acidifient et deviennent réductrices. La composition du gaz est encore sensiblement la même pour les divers sucres comme on le vérifie sur le *raffinose* ( $0,54 \text{ CO} ; 0,34 \text{ H}^2 ; 0,10 \text{ CO}^2 ; 0,02 \text{ CH}^4$ ) et le *mélézitose* ( $0,52 \text{ CO} ; 0,36 \text{ H}^2 ; 0,09 \text{ CO}^2 ; 0,03 \text{ CH}^4$ ). Cette identité des gaz de photolyse démontre que la scission du mélézitose se fait comme celle du raffinose, en  $1^{\text{mol}}$  de lévulose et  $2^{\text{mol}}$  d'aldoses, ce qui est contraire à la conclusion de M. Alekhine (*Ann. Chim.*, 6 $^{\text{e}}$  série, t. XVIII, p. 532), que le mélézitose se scinderait en  $3^{\text{mol}}$  de glucose, mais est bien conforme aux expériences plus récentes faites par M. Tanret avec sa rigueur habituelle (*Comptes rendus* t. 142, p. 1434). Les résultats précédents obtenus avec  $0^{\text{g}}, 2$  de mélézitose montrent quels services la photolyse peut rendre dans l'étude de la constitution des corps.

En somme, les dédoublements par hydrolyse, nécessaires pour rendre les sucres assimilables par l'organisme animal, où ils ont lieu grâce à l'action des ferments, se produisent ici par les rayons ultraviolets. Nous avons vérifié qu'il en est de même pour le dédoublement des graisses. On réalise donc de véritables digestions artificielles *in vitro* dans les conditions d'antisepsie rigoureuse qu'assure le contact du mercure, en irradiant les liquides alimentaires par les rayons ultraviolets, c'est-à-dire qu'on remplace les diastases



par une simple excitation vibratoire. On est conduit par là à penser que l'efficacité des ferments n'est pas d'ordre matériel, mais d'ordre dynamique, et que la clef de leur action doit être cherchée non dans leur formule de constitution, mais dans leur rythme vibratoire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La polymérisation des corps à basse température.*

Note de M. JACQUES DUCLAUX, présentée par M. Villard.

Dans une Note précédente (<sup>1</sup>), j'ai cherché à expliquer la diminution de la chaleur spécifique des corps, à basse température, par une polymérisation de plus en plus avancée des molécules de ces corps. En cherchant des vérifications de cette hypothèse, j'ai été conduit à une relation qui m'a paru mériter d'être signalée, même si l'on n'admet pas les raisonnements qui m'y ont conduit.

On sait que, si l'on calcule pour tous les liquides le quotient  $\frac{ML}{T}$  de la chaleur moléculaire de vaporisation par la température d'ébullition, sous la pression atmosphérique, on trouve des nombres assez voisins les uns des autres (règle de Pictet-Trouton) et dont la moyenne est d'environ 21. Si, au lieu de la vaporisation, on étudie la dissociation des corps, et si l'on calcule le quotient  $\frac{Q}{T}$ , analogue au précédent, de la chaleur de dissociation par la température à laquelle cette dissociation s'effectue, on trouve encore des nombres qui sont tous du même ordre de grandeur, et, chose remarquable, assez voisins de ceux qui correspondent à la vaporisation (Le Chatelier, Matignon). On sait d'ailleurs qu'en examinant les cas exceptionnels et tenant compte des circonstances particulières que chacun présente, on peut le plus souvent les faire rentrer dans la règle : et ceci a conduit à admettre que la constante de la règle de Pictet-Trouton est en quelque sorte une constante universelle, et qu'on devra encore la retrouver pour tout phénomène-réversible assimilable aux précédents et mettant en jeu, par molécule-gramme, une quantité de chaleur  $Q$  à une température absolue  $T$ .

Il est d'ailleurs facile de voir qu'on retrouvera encore la même valeur, au moins approximativement, si l'on étudie une modification qui ne se produit pas à température constante, si par exemple on vaporise un liquide, non plus à température constante, mais à volume constant. Il suffira de

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 155, p. 1015.

remplacer l'expression  $\frac{Q}{T}$  par l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$ ,  $dQ$  représentant la quantité de chaleur employée à chaque température  $T$  pour produire la modification étudiée; cette intégrale aura encore comme valeur la constante de Pictet-Trouton, dans les limites d'exactitude où nous nous tenons ici.

Or la polymérisation d'un corps et sa dépolymérisation constituent des phénomènes réversibles, assimilables aux dissociations, et la définition de l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  s'y étend sans modification : elle y aura donc encore la même valeur (constante de Pictet) que je désigne par  $S$ .

D'après l'hypothèse que j'ai proposée, la polymérisation d'un corps est infinie au zéro absolu, tandis qu'elle est en général nulle lorsque le corps est à l'état de vapeur. Il se produit donc, quand il se refroidit, une infinité de polymérisations successives, et il est facile de voir qu'en calculant l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  pour un échauffement d'un corps allant du zéro absolu jusqu'un peu au-dessus de sa vaporisation, on doit trouver des valeurs de cette intégrale dépendant de la manière dont la polymérisation s'effectue, mais toujours voisines de  $2S$ , c'est-à-dire du nombre 42. En d'autres termes, si l'on désigne par  $T_c$  la température d'ébullition d'un corps quelconque, on aura toujours, si l'hypothèse de la polymérisation est exacte,

$$\int_0^{T_c} \frac{dQ}{T} = 42.$$

Cette relation est vérifiée par l'expérience. Le calcul rigoureux n'est pas possible, mais il est facile de montrer que pour les corps simples et les liquides fortement associés on aura une valeur seulement un peu plus élevée en calculant l'intégrale  $\int_0^{T_c} c \frac{dT}{T} = 2S'$ , où  $c$  est la chaleur spécifique. Voici quelles sont ces valeurs, pour les dix corps dont la chaleur spécifique a été complètement étudiée :

	Limites de température.	$2S'$ .
Aluminium.....	$-273^0$ à $+2400^0$	44
Argent.....	$-273$ à $+1800$	47
Carbone (graphite).....	$-273$ à $+3500$	35
Cuivre.....	$-273$ à $+2200$	46
Iode.....	$-273$ à $+180$	45
Mercure.....	$-273$ à $+360$	46
Plomb.....	$-273$ à $+1600$	51
Soufre.....	$-273$ à $+450$	35
Zinc.....	$-273$ à $+1050$	44
Eau.....	$-273$ à $+101$	49

Ces nombres sont bien, comme l'hypothèse le demande, un peu supérieurs à 42. Il n'y a exception que pour le soufre et le carbone; mais, pour le soufre, l'exception n'est qu'apparente, puisque la vapeur du soufre est encore, à 450°, fortement polymérisée, de telle sorte que la valeur de l'intégrale doit être inférieure à 42. Pour le carbone, il est vraisemblable qu'une raison semblable peut être invoquée, et d'ailleurs le nombre du Tableau est calculé en supposant la chaleur spécifique du graphite constante et égale à 6,1 au-dessus de 1700°, alors qu'on sait positivement qu'elle augmente; l'augmentation peut être notable dans l'intervalle de 1800° pour lequel nous n'avons aucune mesure.

Il semble donc que les résultats précédents donnent une base déjà solide à l'hypothèse de la polymérisation.

CHIMIE. — *Détermination du poids atomique de l'uranium.* Note de M. OECHSNER DE CONINCK, présentée par M. Henry Le Chatelier.

J'ai déterminé le poids atomique de l'uranium, en partant de l'oxalate d'uranyle anhydre,  $C^2O^4UO^2$ .

Ce sel, calciné à l'abri de l'air, se scinde nettement en  $UO^2$  et  $CO^2$ .

Fraîchement précipité, il cristallise avec 3<sup>mol</sup> d'eau; il les perd intégralement, lorsqu'on le dessèche pendant 3 heures à + 100°, et ne se réhydrate que très lentement; il se prête donc bien à des déterminations exactes.

Je l'ai obtenu très pur par action d'une solution saturée d'acide oxalique sur une solution étendue de nitrate d'uranyle pur.

*Analyses.* — I. Oxalate sec = 08,3624;  $UO^2$  (après calcination) = 08,2736. Trouvé  $UO^2$  pour 100 = 75,49; théorie = 75,45 pour 100. II. Sel sec = 08,3600;  $CO^2$  = 08,0883; calcul pour le poids de  $CO^2$  = 08,08836.

Les calculs pour le poids moléculaire d' $UO^2$  ont été faits de la manière suivante: soient  $p$  le poids de l'oxalate sec, et  $p'$  le poids d' $UO^2$  après la calcination, on a l'équation

$$\frac{p}{p'} = \frac{x + 88}{x}.$$

Sept déterminations ont été faites:

I.	$p = 08,3300;$	$p' = 08,2490.$	P.M. d' $UO^2 = 270,52;$
II.	$p = 08,2639;$	$p' = 08,1991.$	P.M. $\quad \quad = 270,38.$
III.	$p = 08,2903;$	$p' = 08,2190.$	P.M. $\quad \quad = 270,29.$
IV.	$p = 08,2900;$	$p' = 08,2188.$	P.M. $\quad \quad = 270,43.$
V.	$p = 08,1453;$	$p' = 08,1096.$	P.M. $\quad \quad = 270,16.$
VI.	$p = 08,3299;$	$p' = 08,4289.$	P.M. $\quad \quad = 270,41.$
VII.	$p = 08,3961;$	$p' = 08,2989.$	P.M. $\quad \quad = 270,91.$



La moyenne de ces sept déterminations est de 270,40, ce qui donne pour l'uranium le poids atomique moyen 238,4. Le nombre admis par la Commission internationale des poids atomiques est 238,5.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les alliages cuivre-zinc-nickel.*

Note de M. LÉON GUILLET, présentée par M. Le Chatelier.

J'ai eu l'honneur de résumer, en 1906 <sup>(1)</sup>, devant l'Académie, les recherches que j'ai poursuivies sur les alliages de cuivre et de zinc. J'ai montré que la structure de ces alliages peut être modifiée par l'intervention d'un nouvel élément et que si celui-ci est susceptible d'entrer en solution dans les constituants normaux des laitons, il peut créer une structure que nous avons appelée *titre fictif* et qui obéit à la relation :

$$A' = \frac{100A}{100 + q(t-1)},$$

dans laquelle A' est le titre fictif défini par la micrographie, A le titre réel donné par l'analyse chimique, q la quantité de l'élément ajouté, t son coefficient d'équivalence, c'est-à-dire la quantité de zinc auquel se substitue 1 pour 100 de cet élément, les propositions étant ramenées à 100.

J'avais indiqué, en outre, la valeur de ce coefficient d'équivalence pour quelques corps. A l'exception du manganèse ( $t=0,5$ ) et du fer ( $t=0,9$ ), tous les éléments étudiés ont présenté des coefficients d'équivalence égaux ou supérieurs à l'unité.

Mes nouvelles recherches ont eu pour but de trouver des éléments ayant une action plus forte que le manganèse et le fer, et donnant un titre fictif nettement supérieur au titre réel, ce qui peut avoir des conséquences industrielles intéressantes.

Le Tableau suivant résume quelques-uns des résultats que j'ai obtenus avec le nickel :

	Composition des alliages utilisés.		Titre fictif.	Coefficient d'équivalence calculé.
	Cu.	Ni.		
Première série.....	55,10	0,59	55,7	—1,1
	55,14	1,02	56,5	—1,4
	55,95	2,03	58,55	—1,2
	55,41	5,02	62	—1,1
Deuxième série...	49,46	0,50	54,7	»
	49,07	1,00	54,7	»
	49,47	2,02	54,7	»
	49,48	5,02	56	—1,3
	49,24	9,81	62	—1,1

(<sup>1</sup>) Tome 140, 2<sup>e</sup> sem., p. 1047.

Le coefficient d'équivalence du nickel est donc compris entre  $-1,1$  et  $-1,4$ .

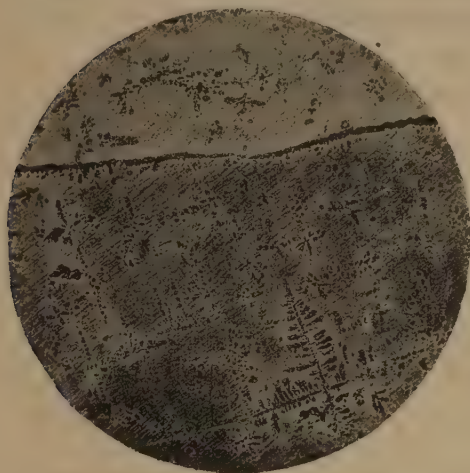


Fig. 1.  
Métal initial à 49 pour 100 Cu.

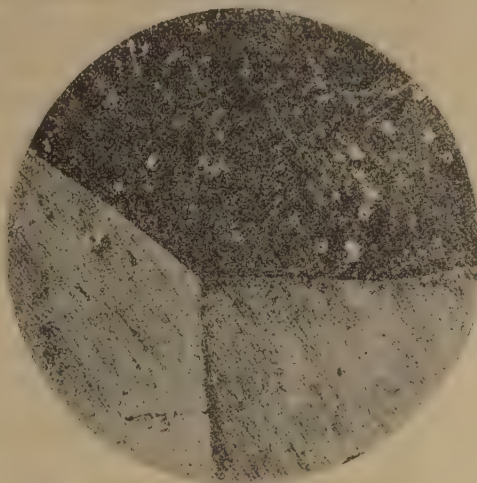


Fig. 2.  
Laiton à Ni = 2; Cu = 49. Sol.  $\beta$  pure.



Fig. 3.  
Laiton à Cu = 49; Ni = 5. Sol.  $\alpha$  + Sol.  $\beta$ .

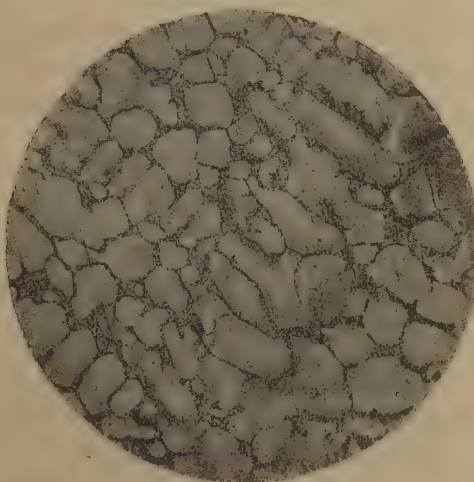


Fig. 4.  
Laiton à Cu = 49; Ni = 10. Traces de  $\beta$ .

D'autre part, nous avons déjà indiqué que les propriétés d'un laiton spécial se rapprochent de celles de l'alliage cuivre-zinc ayant pour titre réel le

titre fictif du produit considéré et que ces propriétés sont toujours très nettement améliorées.

Cette règle se vérifie d'une façon extrêmement frappante avec les alliages cuivre-zinc-nickel, comme le prouve l'exemple suivant :

Composition de l'alliage : Cu = 56,7 ; Zn = 39,7 ; Ni = 3,4.

Titre fictif calculé ( $t_{Ni} = -1,1$ ) : Cu = 60,4.

Titre micrographique : Cu = 60.

*Propriétés sur métal laminé et recuit.* — Traction : R = 47,2 ; E = 15,3 ; A pour 100 = 42,0 ;  $\Sigma$  = 51,7.

Choc sur barreaux entaillés :  $\rho$  = 18.

Dureté de la bille :  $\Delta$  = 97.

Dans les mêmes conditions, le laiton : Cu = 60 ; Zn = 40 ayant pour titre réel le titre fictif de l'alliage considéré aurait donné

R = 35,    E = 12,    A pour 100 = 30,     $\Sigma$  = 30,     $\rho$  = 10,     $\Delta$  = 70,

et l'alliage Cu = 56,7 ; Zn = 43,3 ayant même titre réel que l'alliage considéré aurait donné

R = 40,    E = 12,    A pour 100 = 10,     $\Sigma$  = 15,     $\rho$  = 4,     $\Delta$  = 85.

*Conclusions.* — Une addition de nickel à certains alliages cuivre-zinc améliore donc considérablement leurs propriétés mécaniques, en leur donnant un titre fictif nettement supérieur à leur titre réel.

#### CHIMIE GÉNÉRALE. — *Distillation fractionnée de la houille.*

Note de M. LÉO VIGNON, présentée par M. A. Carnot.

J'ai étudié la distillation de divers échantillons de houilles au point de vue de l'obtention de gaz permanents ; les gaz ont été fractionnés à diverses températures de distillation.

Les distillations ont été faites en employant 100<sup>g</sup> de houille pulvérisée placée dans un tube en fer ; ce tube était chauffé dans un four à résistance électrique. La température était prise au centre de la houille par un couple Le Chatelier.

Les houilles ont été chauffées successivement à 400°, puis 600°, 850°, 1000°, 1200°. Chacune de ces températures était maintenue jusqu'à cessa-



tion non totale, mais presque complète, de dégagement gazeux à la température considérée. On a observé que les dégagements gazeux commençaient à 350°, pour s'arrêter à 1200°. Voici les résultats obtenus pour la composition centésimale des gaz de distillation :

I. — *Houille de Montrambert.*

Gaz	400°.	600°.	850°.	1000-1150°.	
CO .....	7,20	3,80	4,80	10,61	
H <sup>2</sup> .....	0,00	1,70	69,15	74,19	
CH <sup>4</sup> .....	64,96	81,09	17,63	8,20	
CO <sup>2</sup> et gaz acides .....	8,80	4,40	1,40	3,00	
O .....	4,00	1,20	0,80	0,60	
N .....	11,02	3,14	3,21	2,40	
Carbures absorb. par Br.	4,00	4,60	3,00	1,00	
Vol. gazeux en litres ....	4,2	6,2	12,0	8,0	total 30 <sup>l</sup> ,4
Durée de la distillation ..	2 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	45 <sup>m</sup>	2 <sup>h</sup>	total 6 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup>

II. — *Houille à gaz.*

Gaz.	400°.	600°.	850°.	1000°.	1150°.	
CO .....	2,60	7,70	11,40	9,50	19,40	
H <sup>2</sup> .....	0,00	22,84	68,98	78,53	74,10	
CH <sup>4</sup> .....	84,30	59,82	7,18	5,66	0,00	
CO <sup>2</sup> et gaz acides .....	6,00	5,00	4,60	0,80	1,80	
O .....	2,40	1,00	1,30	0,20	1,00	
N .....	1,00	3,13	6,00	4,59	3,00	
Carbures abs. par Br ..	3,40	0,40	0,20	0,70	0,00	
Volumes en litres .....	5,0	10,0	5,5	7,1	5,00	total 32 <sup>l</sup> ,6
Durée de la distillation.	3 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	total 13 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>

Ces résultats montrent que le méthane se dégage presque en totalité avant ou à 600°, tandis que l'hydrogène passe surtout de 600° à 1150°. La proportion d'oxyde de carbone dégagé croît avec la température; les carbures incomplets, absorbables par le brome (C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>, ...), passent vers 400°. Les séparations sont d'autant plus nettes que la distillation est plus lente (II en 13<sup>h</sup>30<sup>m</sup>, I en 6<sup>h</sup>15<sup>m</sup>).

Trois autres échantillons ont été soumis aux mêmes épreuves :

III. — *Houille industrielle.*

Gaz.	400°.	400-600°.	600-800°.	800-1000°.	1000-1180°.	
CO.....	1,70	3,00	8,20	8,50	30,20	
H <sup>2</sup> .....	23,60	20,50	48,70	68,20	19,00	
CH <sup>4</sup> .....	58,00	55,00	24,30	13,00	10,50	
CO <sup>2</sup> et gaz acides.....	2,40	6,20	5,80	6,00	17,80	
O.....	2,00	3,20	2,60	1,00	1,50	
N.....	8,00	12,30	10,40	4,00	21,00	
Carbures abs. par Br..	3,80	0,55	0,00	0,00	0,00	
Volumes en litres.....	1,66	7,90	7,20	10,60	5,30	total 32 <sup>1</sup> ,66
Durée de la distillation.	2 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	total 7 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>

Les deux déterminations suivantes ont porté sur deux échantillons de houilles à gaz :

Houille de Montrambert, contenant 2,65 p. 100 d'eau, donnant 4,75 p. 100 de cendres  
 » Saarbruck, » 2,85 » » 9,25 »

IV. — *Houille de Montrambert.*

Gaz.	0-600°.	600-800°.	800-1000°.	1000-1200°.	
CO.....	0,0	5,40	6,50	32,00	
H <sup>2</sup> .....	2,7	36,00	59,80	37,50	
CH <sup>4</sup> .....	76,00	45,00	24,30	13,60	
CO <sup>2</sup> et gaz acides.....	6,00	10,80	5,20	14,90	
Air (O, N,...).....	10,00	2,00	4,00	2,00	
Carbures abs. par Br. ...	5,00	1,00	0,00	0,00	
Volumes en litres.....	6,8	7,2	10,7	6,9	total 31 <sup>1</sup> ,6
Durée de la distillation ..	2 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	45 <sup>m</sup>	total 6 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>

V. — *Houille de Saarbruck.*

Gaz.	0-600°.	600-800°.	800-1000°.	1000-1200°.	
CO.....	0,00	2,90	5,10	23,00	
H <sup>2</sup> .....	2,40	24,50	62,00	45,00	
CH <sup>4</sup> .....	80,50	59,50	12,00	10,80	
CO <sup>2</sup> et gaz acides.....	3,20	2,40	2,40	10,00	
O.....	1,40	1,60	3,80	2,20	
N.....	5,60	6,40	15,20	8,80	
Carbures abs. par Br. ...	6,80	2,60	0,00	0,00	
Volumes en litres.....	4,8	7,8	9,0	6,6	total 28 <sup>1</sup> ,2
Durée de distillation.....	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup>	total 4 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>

On peut tirer de ces nombres les conclusions suivantes, qui s'appliquent ,

malgré quelques variations quantitatives, à tous les échantillons de houille distillés :

1° Les carbures incomplets ( $C^2H^2$ ,  $C^2H^1$ ,  $C^0H^6$ , ...) passent surtout avant  $600^\circ$ ; ils disparaissent à température élevée;

2° Le méthane et les carbures sont très abondants (60 à 84 pour 100) jusqu'à  $800^\circ$ , leur proportion décroît rapidement avec la température;

3° L'hydrogène, peu abondant jusqu'à  $600^\circ$  (2 à 25 pour 100), prédomine beaucoup, de  $800^\circ$  jusqu'à  $1000^\circ$ , pour diminuer ensuite, parfois, de  $1000^\circ$  à  $1200^\circ$ ;

4° L'oxyde de carbone, dont la proportion varie de 3 à 11, suivant les échantillons, avec une moyenne de 6,5 jusqu'à  $850^\circ$ , peut dépasser 30 pour 100 au-dessus de  $1000^\circ$ .

En augmentant les températures de distillation, le volume gazeux total recueilli s'accroît; mais le gaz obtenu vers  $1000^\circ$  a un pouvoir calorifique faible et renferme, en général, beaucoup d'oxyde de carbone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'eau oxygénée sur l'oxythionaphtène, l'acide oxythionaphtène-carbonique et le thioindigo.* Note de M. MAURICE LANFRY, présentée par M. Haller.

I. *Oxythionaphtène*. — Ce phénol a été préparé par le procédé de Friedländer, à partir du sel de sodium de l'acide oxythionaphtène-carbonique. Il a été traité par l'eau oxygénée en liqueur alcaline et en liqueur acide.

A. *En liqueur alcaline*. — Les solutions sodiques diluées d'oxythionaphtène, additionnées d'eau oxygénée, à froid comme à chaud, se colorent rapidement en bleu et précipitent des flocons bleus qui, après dépôt, laissent une liqueur jaune-brun ne contenant plus d'oxythionaphtène et d'où je n'ai jamais pu extraire que des matières gommeuses.

Les flocons bleus, isolés par filtration, se dissolvent dans l'eau en laissant un résidu constitué par une petite quantité de thioindigo qu'ils englobent.

La solution aqueuse, d'un bleu intense, précipite par les acides forts en flocons rouges qui, séchés, sont assez semblables d'aspect au thioindigo, donnent comme lui des solutions dichroïques avec les solvants organiques, où il sont peu solubles, se dissolvent en vert dans l'acide sulfurique à  $66^\circ$  Baumé, d'où l'eau les reprécipite avec leur coloration rouge. Tous les alcalis caustiques, même les vapeurs ammoniacales diluées, les font virer au bleu; de même les solutions de carbonate de soude. L'acide carbonique ne rougit pas les solutions bleues, mais il les précipite en flocons bleus; le chlorure de sodium fait de même.



Ce corps rouge se comporte donc comme un acide à sels alcalins bleus. Le sel d'argent est bleu aussi; le sel de baryum violet.

Il n'a jamais été obtenu qu'avec un rendement inférieur à 1 pour 100, sa teneur en soufre est voisine de celle du thioindigo.

Il prend également naissance, avec un rendement aussi faible, dans les solutions alcalines d'oxythionaphtène simplement exposées à l'air.

B. *En liqueur acide.* — L'addition d'eau oxygénée à 10 ou 20<sup>vol.</sup> à une solution acétique bouillante d'oxythionaphtène y détermine presque immédiatement la formation d'un abondant précipité floconneux rouge carmin, qui se redissout après un temps plus ou moins long, suivant la concentration et la proportion de l'oxydant. La solution se décolore ensuite peu à peu presque complètement.

Le précipité rouge est du thioindigo. Il a été identifié par ses propriétés physiques, sa solubilité dans le nitrobenzène et sa composition centésimale. Le rendement maximum a été de 25 pour 100 du poids d'oxythionaphtène.

La liqueur oxydée, après redissolution ou filtration du thioindigo, suivie de décoloration, est épuisée par agitation avec du benzène. Par évaporation au bain-marie, la solution benzénique laisse un résidu mi-résineux, mi-cristallin, qui, purifié par expression et recristallisation dans l'acide acétique dilué, fournit des aiguilles incolores fusibles à 139°.

L'analyse élémentaire et le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie d'une solution benzénique, assignent à ce composé la formule  $C^8H^6SO^3$ , c'est-à-dire celle de l'oxythionaphtène additionnée de 2<sup>at.</sup> d'oxygène.

Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther sulfurique, le benzène, l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique à 65° B. sans coloration, et ne donne pas avec l'isatine la réaction de l'indophénine.

La solution aqueuse est neutre au tournesol. Les cristaux se dissolvent dans la soude caustique et les solutions de carbonate de soude, comme l'oxythionaphtène lui-même. Ils ne donnent pas les réactions colorées des phénols avec le perchlorure de fer, le réactif de Millon, la potasse et le chloroforme, ce qui leur est encore commun avec l'oxythionaphtène.

En résumé, au point de vue fonctionnel, ce dérivé oxygéné se comporte exactement comme le phénol d'où il dérive. Il est donc logique d'admettre que l'oxhydrile phénolique y est resté intact, et que les deux nouveaux atomes d'oxygène, dont la présence ne se manifeste par aucune affinité nouvelle de la molécule, sont fixés sur le soufre.

On a ainsi un *S. dioxy-oxy-3-thionaphtène* (I) correspondant à l'*S. dioxythionaphtène* (II) obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur le thionaphtène (1). Le rendement s'est élevé, dans les meilleurs cas, à 20 pour 100

---

(1) *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 519.

du poids d'oxythionaphtène.



Il y a eu également formation d'une petite quantité d'acide sulfurique aux dépens du soufre thiophénique. Le reste, c'est-à-dire au moins la moitié de l'oxythionaphtène mis en œuvre, a été résinifié.

II. *Acide oxythionaphtène-carbonique*. — L'acide libre étant très instable, c'est son sel de sodium commercial à 30 pour 100 (Kalle et Co) qui a été soumis à froid à l'action de l'eau oxygénée. Le premier effet de l'oxydation est de supprimer la réaction phénolique : la solution aqueuse qui se colorait en bleu-noir par  $\text{FeCl}_3$  en présence d'acide acétique, avant l'oxydation, ne se colore plus après 30 minutes d'action de l'eau oxygénée. Il y a en même temps formation d'une faible proportion (2 à 3 pour 100 du sel vrai) de thioindigo.

La majeure partie, presque la totalité du sel de sodium est résinifié.

III. *Thioindigo*. — L'eau oxygénée ne peut agir sur le thioindigo que s'il est très divisé. On le met facilement dans l'état convenable en le dissolvant dans l'acide sulfurique à 66° B. et précipitant par un grand volume d'eau la solution bleue obtenue. On a ainsi des flocons rouges, formés d'aiguilles microscopiques enchevêtrées, qui, traités à l'ébullition, en présence d'acide acétique, par de l'eau oxygénée à 10 ou 20 vol, se dissolvent peu à peu en donnant une liqueur rouge se décolorant elle-même presque complètement.

Je n'ai jamais pu extraire de la liqueur oxydée que des matières résineuses, qu'accompagne un peu d'acide sulfurique provenant de la destruction de la molécule.

Les essais d'oxydation tentés sur les dérivés sulfonés du thioindigo ont abouti au même résultat.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide glycérotriphosphorique de Contardi.*

Note de M. P. Carré, présentée par M. A. Haller.

D'après Contardi (1) l'éthérification de 1<sup>mol</sup> de glycérine par 3<sup>mol</sup> d'acide phosphorique fournit quantitativement l'acide glycérotriphosphorique  $C^3H^5(PO^4H^2)^3$ . Cette réaction donne en réalité de l'acide glycérodiphosphorique  $C^3H^5OH(PO^4H^2)^2$ , de l'acide glycérophosphorique et un diéther de la forme  $PO^4R^2H$ ; une assez forte proportion de l'acide phosphorique (environ 50 pour 100) reste à l'état libre.

Je ferai d'abord remarquer à M. Contardi que ses conclusions sont contraires à ses propres expériences. Il trouve que le dosage alcalimétrique du mélange éthérifié donne : virage à l'hélianthine, 29<sup>cm³</sup>; virage à la phtaléine, 54<sup>cm³</sup>; virage à la phtaléine en présence du chlorure de calcium, 70<sup>cm³</sup>, ce qui indique, 55 pour 100 d'acide phosphorique libre, 32 pour 100 de monoéther  $PO^4RH^2$  et 13 pour 100 de diéther  $PO^4R^2H$ . Si tout l'acide phosphorique était transformé en éther de la forme  $PO^4RH^2$ , le virage à la phtaléine devrait être le même en présence ou non du chlorure de calcium, et le virage à la phtaléine devrait être exactement le double du virage à l'hélianthine.

Voyons maintenant les résultats que m'a donnés l'expérience de Contardi : 95,2 de glycérine anhydre et 325 d'acide phosphorique cristallisé sont chauffés 10 heures à 120° sous 20<sup>mm</sup>. Le mélange est repris par l'eau et saturé par la baryte en présence de la phtaléine. Selon Contardi on obtient quantitativement un précipité de glycérotriphosphate de baryum; ce précipité, décomposé par l'acide sulfurique, donnerait l'acide glycérotriphosphorique libre qui serait très stable et ne précipiterait pas en jaune par la liqueur molybdique. Or, l'acide ainsi obtenu donne avec la liqueur molybdique un précipité jaune très abondant de phosphomolybdate d'ammonium. De plus, lorsqu'on sature par la soude, en présence de phtaléine, ce soi-disant acide glycérotriphosphorique et qu'on soumet la solution à la cristallisation fractionnée il se dépose d'abord du phosphate disodique dont j'ai vérifié la composition par l'analyse. Après séparation du phosphate de soude il reste un sirop incristallisable; ce sirop, dilué et précipité par le chlorure de baryum m'a donné un sel qui, lavé et séché à 120°, répond à la composition  $C^3H^5OH(PO^4Ba)^2$  d'un glycérodiphosphate de baryum. L'acide glycérotriphosphorique de Contardi est donc un mélange d'acide phosphorique et d'acide glycérodiphosphorique.

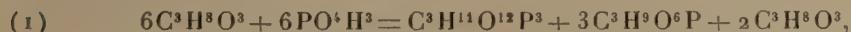
La liqueur primitive, saturée par la baryte, filtrée et convenablement concentrée, abandonne par ébullition un précipité de glycérophosphate de baryum.

M. Contardi tire de ses expériences quelques autres conclusions inexactes. Ce serait, dit-il, par suite de la formation de cet acide glycérotriphosphorique que, lors de la préparation du glycérophosphate de calcium, le rendement est toujours inférieur à la proportion d'acide éthérifié. Selon lui, l'éthérification de proportions équimolé-

(1) A. CONTARDI, *Gazz. chim. ital.*, t. XLII, 1912, p. 270.



culaires de glycérine et d'acide phosphorique se passerait conformément à l'équation



évidemment inexacte puisque nous venons de montrer qu'il ne se forme pas d'acide glycérotriphosphorique.

On pourrait penser que le faible rendement en glycérophosphate de calcium provient de la formation d'acide glycérodiphosphorique, dont les sels alcalino-terreux sont extrêmement peu solubles dans l'eau. Or, j'ai déjà montré <sup>(1)</sup>, et j'ai vérifié de nouveau, que la cause de ce faible rendement est la production d'un diéther  $PO^4R^2H$  dont le sel de calcium est très soluble. En effet, lorsqu'on soumet le mélange éthérifié à l'ébullition avec l'eau de façon à transformer le diéther  $PO^4R^2H$  en monoéther  $PO^4RH^2$ , le rendement en glycérophosphate correspond très sensiblement à la proportion d'éther  $PO^4RH^2$  qu'indique le dosage, à condition de mettre une quantité d'eau suffisante pour dissoudre tout le glycérophosphate de calcium. On ne peut objecter que cela tient à la saponification partielle de l'acide glycérodiphosphorique car cet acide n'est pas sensiblement décomposé par l'eau dans les conditions où l'on saponifie partiellement le diéther.

M. Contardi indique en outre que l'acide glycérotriphosphorique chauffé avec 1<sup>mol</sup> et 2<sup>mol</sup> de glycérine fournit respectivement le diéther  $C^6H^{10}(PO^4H)^3$  et le triéther  $C^9H^{15}(PO^4)^3$ . Ces résultats sont également erronés puisque l'acide glycérotriphosphorique en question n'est qu'un mélange d'acide phosphorique et d'acide glycérodiphosphorique; ils seraient d'ailleurs contradictoires avec la propre réaction (1) de Contardi, on ne comprendrait pas en effet que la glycérine puisse rester libre à côté de l'acide glycérotriphosphorique.

Je rappellerai enfin <sup>(2)</sup> que les éthers hexaphosphoriques de la mannite et de l'inosite, et heptaphosphorique <sup>(3)</sup> du glucose ne sont également que des mélanges pour les raisons suivantes : 1° leur composition varie avec les circonstances de leur préparation; 2° on en retire par cristallisation fractionnée de l'acide phosphorique cristallisé; 3° le dosage volumétrique y confirme la présence de l'acide phosphorique libre. Sans répondre aux deux premières de ces objections M. Contardi <sup>(4)</sup> maintient la formation d'acide inosite-hexaphosphorique par éthérification directe. Il reconnaît bien les résultats du dosage volumétrique; mais, dit-il, ce dosage doit, dans ce cas particulier, être inapplicable pour des raisons inconnues.

M. Contardi pense évidemment que tout alcool polyatomique mis en présence d'un nombre de molécules d'acide phosphorique égal à celui de ses fonctions alcool fournit le polyphosphate correspondant, je viens de montrer à nouveau, dans le cas de la glycérine, que la réaction est tout à fait différente, et cela je crois d'une façon assez nette pour qu'il me soit inutile de revenir désormais sur cette question.

(1) P. CARRÉ, *Comptes rendus*, t. 137, p. 1070; t. 138, 1904, p. 47; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. V, 1905, p. 345.

(2) P. CARRÉ, *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX, 1911, p. 195.

(3) CONTARDI, *Atti R. Accad. dei Lincei*, 5<sup>e</sup> série, t. XIX, 1910, p. 23, 823.

(4) CONTARDI, *Gazz. chim. ital.*, t. XLII, 1912, p. 408.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la bromuration de la cyclopentanone.*

Note de MM. MARCEL GODCHOT et FÉLIX TABOURY, présentée  
par M. Jungfleisch.

Dans de récentes Communications (<sup>1</sup>), nous avons décrit un certain nombre de composés cyclopentaniques dont la préparation avait pour point de départ la cyclopentanone. La présente Note a pour but de faire connaître les résultats que nous avons obtenus en soumettant cette acétone à l'action du brome.

A. *Tétrabromocyclopentanone*:  $C^5H^4OBr^4$ . — Ce dérivé bromé s'obtient en versant peu à peu 80<sup>g</sup> de brome, dissous dans 100<sup>g</sup> de tétrachlorure de carbone, dans 10<sup>g</sup> de cyclopentanone, dissous également dans 100<sup>g</sup> de tétrachlorure de carbone, ce qui correspond à peu près à 4<sup>mol</sup> de brome pour 1<sup>mol</sup> d'acétone. On constate un fort dégagement d'acide bromhydrique et l'on évite une trop grande élévation de température en refroidissant par un courant d'eau froide. Par évaporation à la température ordinaire de la solution tétrachlorocarbonique, on obtient un abondant dépôt de cristaux baignés dans un peu d'huile. La proportion de l'huile formée varie suivant chaque expérience sans qu'il soit possible d'établir d'une façon certaine les conditions de la formation unique, soit d'huile, soit de cristaux. En effet, qu'on opère soit à froid, soit à la température d'ébullition du tétrachlorure de carbone, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, on constate qu'il se forme toujours un mélange de cristaux et de corps huileux. Après essorage des cristaux et recristallisation de ces derniers dans le tétrachlorure de carbone, on obtient un produit bien défini, incolore, se présentant sous la forme de grandes tables allongées, fusibles vers 99°. L'analyse et la cryoscopie nous ont montré que ce dérivé bromé devait être une tétrabromocyclopentanone. Ce fait est à rapprocher de celui déjà signalé par Wallach (<sup>2</sup>) d'une part, par M. Bodroux et l'un de nous (<sup>3</sup>) d'autre part, qui ont montré que la cyclohexanone, soumise à l'action du brome, fournissait la tétrabromocyclohexanone.

Nous avons retrouvé également le même dérivé tétrabromé de la cyclo-

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 152, p. 681; t. 153, p. 1010; *Ann. de Chim. et de Phys.*, mai 1912.

(<sup>2</sup>) *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCCXLIV, p. 133.

(<sup>3</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. XI, 1912, p. 656.

pentanone en traitant cette dernière par le brome en présence du bromure d'aluminium.

La tétrabromocyclopentanone est très soluble dans l'éther éthylique, l'éther acétique, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, etc. Abandonnée à elle-même, elle perd lentement de l'acide bromhydrique en se transformant en une huile jaunâtre. La même transformation a lieu plus rapidement à chaud ou à froid en présence d'un dissolvant.

B. *Tribromocyclopentène-one* :  $C^5H^3OBr^3$ . — Si l'on abandonne à la température ordinaire une solution concentrée de tétrabromocyclopentanone dans l'éther acétique, on constate un abondant dégagement d'acide bromhydrique qui augmente peu à peu; après cessation de ce dégagement et évaporation du solvant, on obtient des cristaux imprégnés d'un peu d'huile; le poids des cristaux ainsi obtenus correspond à peu près au poids du dérivé tétrabromé mis en œuvre, moins 1<sup>mol</sup> d'acide bromhydrique. Par cristallisations répétées dans le tétrachlorure de carbone, on obtient un produit bien cristallisé, incolore, d'apparence prismatique, fusible vers  $57^{\circ}$ - $58^{\circ}$ ; l'analyse et la cryoscopie dans la benzine nous ont fourni les chiffres exigés pour la formule  $C^5H^3OBr^3$ . Cette tribromocyclopentène-one est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels. Chauffée vers  $160^{\circ}$ , elle perd de l'acide bromhydrique et donne un résidu charbonneux.

C. *Pentabromocyclopentanone* :  $C^5H^3OBr^5$ . — Ce dérivé s'obtient très facilement en traitant le composé précédent, dissous dans le tétrachlorure de carbone, par la quantité correspondante de brome nécessaire pour fixer 2<sup>at</sup> de brome sur la double liaison, existant nécessairement dans la tribromocyclopentène-one. Par évaporation du solvant, on obtient de très beaux cristaux, incolores, fusibles à  $93^{\circ}$ , dont l'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule d'une pentabromocyclopentanone. Chauffée au-dessus de son point de fusion, ce dérivé perd du brome et de l'acide bromhydrique.

D. Si l'on abandonne à lui-même pendant un certain temps le corps huileux recueilli dans la bromuration de la cyclopentanone, on constate un dégagement d'acide bromhydrique; finalement, si l'on traite par l'eau bouillante le produit bromé résultant, qui est huileux et indistillable même dans le vide, on arrive à l'hydrolyser et la solution ainsi obtenue est fortement acide par suite de la formation d'acide bromhydrique. Des



extractions à l'éther permettent de retirer de cette liqueur une petite quantité d'un composé cristallisé qui se présente sous l'apparence de belles aiguilles légèrement jaunâtres, très solubles dans l'éther acétique, moins dans le benzène, fusibles à 147°. L'analyse de ce produit nous a fourni des résultats très voisins de ceux exigés pour l'une ou l'autre des deux formules :  $C^5H^3O^2Br$  ou  $C^5H^5O^2Br$ , le faible écart entre les teneurs en hydrogène ne nous ayant pas permis de conclure avec certitude. Ce dérivé monobromé doit posséder une fonction alcoolique et une fonction cétonique; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal ainsi que la liqueur de Fehling; la potasse étendue le dissout et les acides le précipitent de cette solution; le perchlorure de fer le colore en violet. N'ayant eu en mains qu'une très petite quantité de ce produit, nous n'avons pu, pour le moment, en poursuivre l'étude, mais des expériences en cours, que nous publierons prochainement, nous ont confirmé l'extrême mobilité des halogènes substitués dans le noyau cyclopentanonique et la facilité avec laquelle ils y sont remplacés par des groupements hydroxylés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés nitrés de l'oxyde de métacrésyle*. Note de M. A. MAILHE, présentée par M. Ch. Moureu.

L'oxyde de métacrésyle  $C^6H^4(CH^3) - O - C^6H^4(CH^3)$  se prépare très aisément par la méthode Sabatier et Mailhe, à l'aide de la thorine. Il bout à 285° et s'obtient à peu près exclusivement. Aucun de ses dérivés nitrés n'étant connu, je me suis proposé de les préparer. La nitration de cet oxyde, effectuée à froid en milieu acétique, conduit à un liquide rouge, après décomposition par l'eau. Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, abandonne une portion notable d'un composé distillant à 245°-250° sous 50<sup>mm</sup>, qui se prend très difficilement, au bout de plusieurs jours, en une masse solide incristallisable, fondant à 48°. C'est l'oxyde de métacrésyle mononitré,  $C^6H^4(CH^3)O.C^6H^3(CH^3)(NO^2)$ . Il donne, par réduction à l'aide du fer et de l'acide acétique, une amine qui donne avec le chlorure de chaux une coloration violacée, devenant rouge au bout de peu de temps.

Si, pendant la nitration en milieu acétique, on laisse la température s'élever jusqu'à 80°-90°, on obtient, après addition d'eau, une masse visqueuse noire. Reprise par l'éther, elle laisse une poudre brune, tandis que la liqueur étherée contient le dérivé mononitré. Cette poudre, recristallisée dans l'alcool, se présente en prismes clinorhombiques, fondant

à 112°. C'est l'oxyde de métacrésyle dinitré :



Les analogies indiquent que les résidus  $\text{NO}^2$  ont dû occuper la position para par rapport à l'oxygène.

Si l'on effectue la nitration directe de l'oxyde de métacrésyle, en introduisant peu à peu cet oxyde dans de l'acide azotique fumant et en refroidissant constamment, on obtient, après addition d'eau, une pâte d'où l'on peut, après action de l'éther, retirer des cristaux du dérivé dinitré. La pâte restante, ayant été soumise à l'action de l'acide azotique fumant et du mélange sulfo-nitrique, a fourni une poudre blanche amorphe, fondant à 203°. L'analyse montre qu'on a affaire à l'oxyde de métacrésyle tétranitré,  $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)(\text{NO}^2)^2 - \text{O} - \text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)(\text{NO}^2)^2$ . D'après les analogies, les deux résidus  $\text{NO}^2$  doivent avoir occupé dans chaque noyau les positions 2 et 4.

N'ayant pas rencontré de dérivé trinitré, j'ai cherché à effectuer la nitration en passant par l'intermédiaire des acides sulfo-conjugues. J'ai dissous une certaine quantité d'oxyde de métacrésyle dans l'acide sulfurique à 66° Baumé, puis j'ai fait tomber goutte à goutte dans cette solution de l'acide azotique fumant. Il est nécessaire de refroidir au début, puis l'on chauffe progressivement jusqu'à ce que la température s'élève vers 80°-90°. Le produit est versé dans l'eau. Il se précipite une poudre blanche qui se sèche facilement. Elle ne fond pas nettement. Je l'ai soumise à plusieurs épuisements successifs à l'aide d'alcool bouillant. Une portion se dissout. L'alcool abandonne par refroidissement une petite quantité d'un produit cristallisé, qui se présente en lamelles hexagonales allongées, fondant à 147°. Quatre dosages m'ont fourni la teneur en azote d'un dérivé tétranitré. Puis l'évaporation à peu près complète de l'alcool abandonne une faible dose du dérivé dinitré. Trois fois j'ai effectué cette nitration dans les mêmes conditions; elles m'ont conduit à un résultat semblable. La poudre restant après épuisement par l'alcool fond à 203°. C'est le dérivé tétranitré 2.4, 2'4'. Il en résulte que le produit fondant à 147° doit être le dérivé tétranitré 2.2, 2'2'. Il faut dire que la dose de ce composé produite pendant ces nitrations est très faible, par rapport à celle du dérivé 2.4, 2'4'.

J'ai essayé de pousser la nitration plus loin, en faisant bouillir ce dérivé tétranitré pendant plusieurs heures avec de l'acide azotique fumant. Je n'ai pas réussi à dépasser le terme tétranitré. Mais dans cette action, le

dérivé amorphe s'est changé en un composé cristallisé en aiguilles soyeuses, fondant à 203°.

Bouilli avec de la potasse concentrée, ce dérivé tétranitré fournit une poudre cristalline, noire constituée par l'oxyde de métacrésyle dinitré dioxhydrylé. Il fond vers 300° en se détruisant.

On voit que la nitration de l'oxyde de métacrésyle ne peut pas être poussée à la pression ordinaire au delà du dérivé tétranitré. C'est un résultat semblable à celui que j'ai obtenu par nitration des oxydes de phényle et de phénylène (1).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence du stachyose dans le Haricot et les graines de quelques autres Légumineuses.* Note de M. GEORGES TANRET, présentée par M. Armand Gautier.

Le stachyose est, on le sait, un sucre cristallisé que Schulze et von Planta ont découvert, en 1890, dans la racine bulbeuse d'une Labiée, le Crosne du Japon (*Stachys tubrifera*). En 1903, C. Tanret l'identifia avec le mannéotétrose que, l'année précédente, il avait découvert dans la manne du frêne et caractérisé comme un tétrasaccharide  $C^{24}H^{42}O^{21}$  donnant par hydrolyse totale une molécule de lévulose, une de glucose et deux de galactose. Depuis, on a signalé sa présence dans diverses Labiées (*Piault*) et dans le Jasmin (*Vintilesco*). C'est en somme, jusqu'à présent, un sucre qu'on peut considérer comme assez rare, en ce sens qu'il n'a été rencontré que dans un nombre restreint de végétaux.

I. J'ai reconnu que ce sucre forme avec l'hydrate de strontium une combinaison strontianique comparable à celle du saccharose et précieuse pour sa recherche dans les sucs végétaux.

En effet, si à une solution chaude de stachyose à 20 pour 100 on ajoute une solution saturée bouillante de strontiane, il se produit un précipité insoluble à chaud, qu'on peut recueillir et laver avec de l'eau de strontiane chaude. Il répond à la formule  $C^{24}H^{42}O^{21}, 6 SrO$ . A froid et en présence d'une petite quantité d'eau, il se décompose en hydrate de strontiane, qui cristallise, et en un sucrate strontianique inférieur  $C^{24}H^{42}O^{21}, 2 SrO$ , très soluble. Celui-ci, décomposé par  $CO_2$ , régénère le stachyose. Grâce à ce composé strontianique on peut, dans un mélange où on l'a préalablement accumulé en assez grande proportion, isoler le stachyose, le séparant ainsi des sels et des sucres réducteurs, qui, même à doses très minimes, entravent si fâcheusement sa

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. XI, p. 1011.



cristallisation et peuvent la rendre impossible : il ne contient plus comme impuretés que les corps précipités avec lui par la strontiane bouillante.

II. Au cours d'une recherche sur les hydrates de carbone du Haricot (*Phaseolus vulgaris*), j'ai réussi, grâce à ce composé strontianique, à en isoler du stachyose.

Des haricots secs (Soissons), réduits en poudre, ont été épuisés par de l'alcool à 60° bouillant. L'alcool filtré a été déféqué par le sous-acétate de plomb : après une nouvelle filtration, on neutralise à la baryte, on distille l'alcool, on concentre à  $\frac{1}{3}$  environ et l'on élimine Pb et Ba par  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . On a ensuite enlevé l'acide acétique par agitation avec de grandes quantités d'éther. La liqueur ainsi obtenue a été saturée de baryte à froid, filtrée, puis soumise à une série de précipitations fractionnées par l'alcool : les sucres à pouvoir rotatoire plus élevé s'accumulent dans les premiers précipités barytiques, les sucres à pouvoir rotatoire inférieur dans les derniers et dans les eaux mères. Les portions à  $\alpha_D$  voisin de + 120° furent alors passées à la strontiane bouillante : le précipité décomposé par  $\text{CO}^2$  donna un sucre qui, amené en sirop, se prit en quelques jours en une masse cristalline. Celle-ci, délayée avec de l'alcool à 60°, fut passée à la trompe : puis les cristaux furent redissous dans de l'alcool à 85° bouillant, qui, au bout de quelques jours, abandonna une belle cristallisation d'un sucre qui fut identifié avec le stachyose. En effet, il a pour pouvoir rotatoire  $\alpha_D + 132^{\circ},6$  ; il se dédouble par l'acide acétique à 20 pour 100 en mannitriose et lévulose ; comparativement avec des poids égaux de stachyose du Crosne et de mannéotétrose de la Manne, il accuse la même déviation polarimétrique que ces deux derniers. Il en a été de même pour une hydrolyse par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 3 pour 100, qui le dédouble en lévulose, glucose et galactose.

Quant aux liqueurs sucrées provenant des derniers fractionnements barytiques et dont  $\alpha_D$  variait de + 60° à + 80°, elles furent saturées à froid d'hydrate de baryte puis portées au bain-marie bouillant. Elles laissèrent alors déposer du saccharate de baryte qui, décomposé par  $\text{CO}^2$ , donna du saccharose qu'on fit cristalliser dans l'alcool à 85° (Schulze l'avait déjà signalé en 1894).

Les haricots traités contenaient, par kilogramme, 21<sup>g</sup> de stachyose et 39<sup>g</sup> de saccharose. Ils ne renfermaient pas de sucres réducteurs.

III. Les autres graines de Légumineuses ne contiendraient-elles pas également du stachyose ? Pour le savoir, je me suis adressé à des graines, les unes se rapprochant du Haricot par leur richesse en amidon comme la Lentille (*Ervum lens*) et le Pois (*Pisum sativum*) ; les autres pauvres en amidon, comme le Trèfle (*Trifolium incarnatum*), le Galega (*Galega officinalis*), le Lupin (*Lupinus luteus*) ; et enfin à une graine qui en est totalement dépourvue, le Soja (*Soja hispida*). Dans tous les cas, sauf pour le Pois, on réussit à isoler le stachyose et à le faire cristalliser, tantôt très

facilement comme pour le Soja (<sup>1</sup>), le Trèfle et le Galega, tantôt avec assez de difficulté comme pour la Lentille et surtout le Lupin.

Je rappellerai que Schulze qui avait déjà étudié le Haricot et le Lupin n'en avait retiré qu'un sirop incristallisable à pouvoir rotatoire très voisin de celui du stachyose, et qu'il avait appelé *lupéose*. On vient de voir que le lupéose du Haricot est tout simplement du stachyose. Quant au lupéose du Lupin, il est tout au moins accompagné de stachyose, et peut-être même n'est-il autre chose que du stachyose que quelque impureté, non encore éliminée, a empêché de cristalliser : ce serait aussi le cas du sucre du Pois.

Dans toutes les graines examinées on a constaté, comme pour le Haricot, la présence de saccharose : ce dernier sucre a, dans chaque cas, été isolé à l'état cristallisé.

IV. En résumé, on voit combien le stachyose est répandu dans les graines des Légumineuses (où sa présence a peut-être quelque relation avec celle des galactanes que M. Müntz a signalées dans quelques-unes). En étendant ces recherches, on le retrouverait certainement dans d'autres graines de cette grande famille. Le stachyose a donc plus qu'un intérêt théorique : on doit l'envisager comme un sucre alimentaire qui fait partie de notre consommation journalière, et cela sous tous les climats. Pour peu connu que soit encore le mécanisme de son utilisation chez l'homme, il est néanmoins brûlé en totalité dans l'économie, comme je m'en suis assuré sur moi-même. A ce titre, de nouvelles recherches sur son assimilation conduiraient sans doute à d'intéressants résultats.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Hydrolyse et déplacement par l'eau des matières azotées et minérales contenues dans les feuilles*. Note de M. G. ANDRÉ, présentée par M. A. Gautier.

J'ai étudié, dans deux Notes antérieures (*Comptes rendus*, t. 153, 1911; p. 1497, t. 154, 1912, p. 1103), la vitesse avec laquelle l'azote, l'acide phosphorique et la potasse émigraient hors des tubercules de pommes de terre et des graines de blé et de haricot immergés dans l'eau distillée; j'ai montré que l'exosmose de ces substances, assez rapide pendant le premier

---

(<sup>1</sup>) Levallois, en 1881 (*Comptes rendus*, t. 93, p. 281), avait déjà retiré du Soja une matière sucrée à  $\alpha_D + 115^\circ$ , qu'il n'avait pu faire cristalliser.

mois de l'immersion, se ralentit beaucoup dans la suite. J'ai exécuté des essais analogues sur les feuilles du Châtaignier commun, prises à divers moments de leur développement. Ici, l'organe employé est mince, et les phénomènes d'exosmose doivent, semble-t-il, être plus rapides. Cependant, la nature de l'azote contenu dans ces feuilles diffère beaucoup de celle que possède cette même substance dans les tubercules en particulier. Elle offre à l'hydrolyse une résistance remarquable. Cette élimination de matière hors des feuilles plongées dans l'eau présente un certain intérêt en raison de la restitution au sol des éléments fertilisants que les feuilles lui ont empruntés, lorsque ces feuilles tombent à l'automne et sont soumises au lavage de l'eau de pluie.

I. J'ai immergé dans 2500<sup>cm³</sup> d'eau distillée, additionnée d'un peu de formol, 200 feuilles de châtaignier fraîches et bien saines. Au bout de 7 à 8 jours, le liquide a été décanté et analysé, puis remplacé par de l'eau distillée. Après une vingtaine de jours, on a analysé de nouveau le liquide. Dans certains cas, la durée de l'immersion a été plus prolongée. Les feuilles ont été ensuite séchées, pesées et analysées. Dans quelques essais, j'ai soumis comparativement à l'action de l'eau des feuilles que j'avais laissé se dessécher à l'air jusqu'à perte de poids constante. Les résultats ont été à peu près identiques, au point de vue de la quantité de substance capable d'exosmose, à ceux que j'ai obtenus avec les feuilles fraîches. Voici le Tableau d'une des expériences :

		Azote total.	Phosphore calculé en $\text{PO}^4\text{H}^3$ .	Potasse $\text{K}^2\text{O}$ .
I. 21 mai 1911.	100 <sup>g</sup> de feuilles (supposées séchées à 110°)			
	renferment.....	2,9271	0,9597	1,4344
	Poids des substances ayant exosmosé dans l'eau au bout de 31 jours d'immersion...	0,1480	0,5675	1,4344
	Poids des substances dans le résidu insoluble.	2,7791	0,3922	Traces indosables
II. 21 juill.	100 <sup>g</sup> de feuilles (supposées séchées à 110°)			
	renferment.....	2,1538	0,5746	1,4721
	Poids des substances ayant exosmosé dans l'eau au bout de 58 jours d'immersion...	0,1183	0,4388	1,4431
	Poids des substances dans le résidu insoluble.	2,0355	0,1358	0,0290
III. 22 sept.	100 <sup>g</sup> de feuilles (supposées séchées à 110°)			
	renferment.....	1,7961	0,6083	1,5953
	Poids des substances ayant exosmosé dans l'eau au bout de 255 jours d'immersion...	0,1127	0,4510	1,5090
	Poids des substances dans le résidu insoluble.	1,6834	0,1573	0,0863



		Azote total.	Phosphore calculé en $\text{PO}^3\text{H}^3$ .	Potasse $\text{K}^2\text{O}$ .
Proportions des substances ayant passé dans l'eau au bout des 8 premiers jours d'immersion p. 100 de la quantité totale exosmosée.	I...	72,92	80,97	79,68
	II..	63,35	80,66	83,29
	III.	45,76	65,68	73,21

Il résulte de l'examen des chiffres inscrits dans les trois dernières lignes que la majeure partie de l'azote, de l'acide phosphorique et de la potasse s'élimine dès les premiers jours de l'immersion dans l'eau; mais, ainsi que l'on devait s'y attendre, en quantités d'autant plus fortes que la feuille est plus jeune. Dans celle-ci, en effet, une fraction importante de l'azote se trouve sous la forme amidée, le phosphore s'y rencontre encore en quantité notable sous l'état de sels minéraux, et la potasse n'est pas engagée dans ces combinaisons peu solubles ou insolubles sur lesquelles Berthelot a appelé l'attention (*Comptes rendus*, t. 141, 1905, p. 433). On remarquera avec quelle facilité cette dernière base traverse les cellules de la feuille, puisque la presque totalité de l'alcali a passé dans l'eau au bout d'un temps relativement court. L'acide phosphorique s'élimine moins rapidement; une partie de cet acide, ou plutôt du phosphore, demeure engagée dans des combinaisons organiques que les phénomènes d'hydrolyse n'atteignent que lentement. Quant à l'azote, il affecte dans la feuille une forme qui s'oppose à l'hydrolyse, dans les conditions d'une simple immersion dans l'eau. En effet, même après 255 jours (expérience III), la feuille n'avait abandonné à l'eau que 6,27 pour 100 de son azote total, les  $\frac{83}{100}$  de cette fraction s'étant déjà éliminés au bout de 35 jours. J'avais observé des phénomènes analogues dans le cas des graines de blé et de haricot (*loc. cit.*), alors que, chez la pomme de terre, l'exosmose de l'azote était considérable dans les mêmes conditions de temps.

II. L'élimination dans l'eau, à la suite des phénomènes d'autolyse que je viens d'étudier, des éléments que contiennent les feuilles, donne une mesure assez approchée de la quantité de matières fertilisantes que le sol peut récupérer lorsque les feuilles tombent à l'automne. Sans doute, lorsque les feuilles sont complètement immergées, comme dans l'expérience actuelle, elles doivent abandonner plus rapidement au liquide ambiant les substances qui proviennent de l'autolyse que lorsque ces mêmes feuilles sont simplement humides et lavées de temps en temps par les eaux pluviales. Mais, dans les conditions naturelles où elles se trouvent après leur chute, elles deviennent

la proie d'un nombre considérable d'animaux (insectes, mollusques), et surtout de microbes, qui en détruisent peu à peu les tissus et augmentent ainsi la surface d'attaque vis-à-vis des agents atmosphériques.

Si l'on s'en tient aux chiffres que j'ai obtenus par immersion, on trouve que les feuilles de châtaignier auraient cédé à l'eau, et par conséquent au sol dans le cas de leur chute, les quantités de matière suivantes, pour 100 parties de la quantité totale d'azote, d'acide phosphorique et de potasse qu'elles renferment :

Date du prélèvement.		Azote.	PO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> .	K <sup>2</sup> O.
21 mai 1911 :	au bout de 31 jours d'immersion.....	5,05	59,13	100
21 juillet :	» 58 » .....	5,49	76,36	98,03
22 septembre :	» 255 » .....	6,27	74,14	94,58

Il en résulte que, si l'exosmose de l'azote sous forme soluble est peu considérable et si le sol ne récupère qu'avec lenteur l'azote qu'il avait cédé au végétal, le phosphore, au contraire, lui fait assez rapidement retour ainsi que la presque totalité de la potasse.

J'ai obtenu des résultats de même ordre avec des feuilles de 1912.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action hypertrophiante des produits élaborés par le Rhizobium radicicola Beyer.* Note de M. MARIN MOLLIARD, présentée par M. Gaston Bonnier.

On est unanime à admettre, pour expliquer la formation des galles, l'existence d'un produit sécrété par le parasite ; c'est cette substance qui agirait sur les tissus en voie de formation pour leur imprimer des caractères si différents de ceux qu'ils acquièrent dans les conditions normales ; mais il faut reconnaître, d'autre part, que toutes les expériences tentées en vue de démontrer le bien-fondé de cette hypothèse n'ont conduit qu'à des succès ; elles ont, à la vérité, exclusivement porté sur des parasites animaux, et les nombreuses difficultés techniques qu'on rencontre au cours de tels essais suffisent à faire comprendre l'échec auquel ils ont abouti jusqu'ici. J'ai songé alors à m'adresser, non plus à des parasites animaux, mais à des micro-organismes de nature végétale, qu'il est possible de cultiver d'une manière pure, et dont on peut par suite obtenir, en quantité aussi grande qu'on le désire, les produits qu'ils sécrètent pendant leur développement ;

c'est le cas du *Rhizobium radicicola* Beyer, qui a servi aux expériences dont je relate ici les principaux résultats.

Le parasite, isolé de tubercules radicaux de Fève, a été cultivé dans le milieu qui a servi à Mazé, et qui est constitué par un bouillon de haricots additionné de 1 pour 1000 de chlorure de sodium et de 2 pour 100 de saccharine. Ce liquide, contenu dans de grands ballons, a été ensemencé avec le parasite et, au bout de 10 jours de développement du *Rhizobium*, a été filtré tout d'abord à travers du papier, puis à l'aide d'une bougie de porcelaine, de manière à l'obtenir à l'état stérile; il était ensuite réparti dans des tubes où il servait de milieu pour le développement de graines de Pois, mises au préalable à germer aseptiquement sur de l'ouate humide.

Pour rendre aisées ces cultures, les tubes employés étaient des tubes à essais assez longs et fortement étranglés vers leur milieu; la partie inférieure du tube était remplie de liquide exactement jusqu'à l'étranglement, et celui-ci maintenait les graines, tout en leur permettant d'engager leur radicule dans le liquide; je désignerai ces cultures par le n° II; d'autres graines de Pois se développaient, dans des conditions semblables, sur de l'eau de Vanne, de manière à servir de témoins (lot n° I).

L'allure des plantes développées sur les deux liquides est très différente; je ne parlerai ici que de la racine, qui est naturellement l'organe le plus modifié. Au bout de 7 jours, on constate qu'en I la racine principale a une longueur de 8<sup>cm</sup>; elle porte de nombreuses radicelles, relativement longues (les plus âgées atteignent 3<sup>cm</sup>, 5); en II, au bout du même temps, la radicule n'a que 4<sup>cm</sup> de long et toutes les radicelles sont à peine apparentes en dehors de l'axe; elles ont l'aspect de petits pointements épineux; mais c'est surtout par leur épaisseur que les racines se distinguent dans les deux lots; en I, le diamètre transversal est d'environ 1<sup>mm</sup>, 5 dans la partie moyenne, il devient, en II, égal à 4<sup>mm</sup>, 5, et cela dans presque toute l'étendue de l'organe; l'action du liquide de culture où s'est développé le *Rhizobium* se traduit donc par un ralentissement dans la croissance en longueur et par un renflement très accentué.

Cette sorte de tubérisation de la racine est acquise par plusieurs modifications anatomiques et intéresse à la fois l'écorce et le cylindre central. Dans la racine développée en présence de l'eau de Vanne, la limite est très nette entre le cylindre central et l'écorce; en face du liber le péricycle n'est constitué que par 2-3 assises de petites cellules et son épaisseur moyenne est de 30<sup>µ</sup>; les cellules corticales (l'assise pilifère, l'assise subéreuse et l'endoderme mis à part) sont isodiamétrales et présentent un méat de sec-



tion triangulaire à chacun de leurs angles; dans la partie moyenne de l'écorce elles ont un diamètre de  $50\mu$ , et leur noyau ovoïde a un grand axe de  $10\mu$ . Dans les plantes du lot II la limite entre le cylindre central et l'écorce devient indistincte; le péricycle est énormément développé; il est formé par 8 assises en face du liber et son épaisseur atteint  $400\mu$ ; les assises extérieures de cette région sont constituées par des cellules ayant absolument la forme des cellules corticales de la racine normale et présentant en particulier les mêmes méats. De leur côté, les cellules corticales sont profondément modifiées dans la racine qui s'est développée en présence du liquide de culture du *Rhizobium*; si leur nombre n'a pas changé, elles se sont allongées fortement dans le sens radial, et leur ensemble acquiert une épaisseur de  $1^{mm},6$ ; les méats sont presque devenus des lacunes en perdant leur régularité et les cellules de la zone moyenne peuvent acquérir une longueur de  $300\mu$ , leur largeur étant de  $70\mu$ ; leur noyau subit une hypertrophie concomitante et son grand axe devient en moyenne égal à  $20\mu$ . Il y a donc hyperplasie dans le péricycle de la racine et hypertrophie très accentuée dans l'écorce.

Mais il y avait lieu de faire le départ entre les actions des différentes substances constitutives du liquide dont on étudiait l'action morphogénique; d'autres cultures ont été effectuées, parallèlement aux précédentes, en se servant comme milieux, pour le lot n° III, du liquide de culture précédent, mais dans lequel ne s'est pas développé le *Rhizobium*, pour le lot n° IV d'une solution aqueuse de peptone à 1 pour 100, enfin pour le lot n° V du liquide de culture du *Rhizobium* chauffé pendant 10 minutes à  $120^\circ$  après sa filtration à la bougie.

Dans les lots III et IV, qui se sont comportés de manière assez comparable, on observe un léger épaississement de la racine, en même temps qu'un raccourcissement en longueur; de même, le péricycle est plus épais et constitué par un nombre plus considérable de cellules; mais tous ces caractères sont moins accentués que pour la série II; dans le lot V, l'épaississement du cylindre central est presque aussi considérable qu'en II, mais l'écorce n'atteint que  $700\mu$  (au lieu de  $1600\mu$ ), et les cellules de cette région restent isodiamétrales avec un diamètre de  $70\mu$ .

En résumé, sous l'action du liquide de culture du *Rhizobium*, il se produit dans la racine du Pois :

1° Un phénomène d'hyperplasie dans le péricycle; on retrouve ce phénomène, bien que moins accentué, en présence du liquide de culture primitif ou encore d'une solution de peptone;

2° *Un phénomène d'hypertrophie avec déformation des cellules corticales*; une partie des caractères qui en dépendent, en particulier l'allongement radical des cellules, ne se produit plus lorsque le liquide a subi l'action de la chaleur; nous devons donc la rapporter à une substance sécrétée par le *Rhizobium* et détruite à la température de 120°.

BOTANIQUE. — *Fécondation et développement de l'embryon chez les Lobéliacées*. Note de M. L. ARMAND, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les phénomènes de la fécondation et le développement de l'ovule en graine chez les Lobéliacées n'ont fait jusqu'à présent l'objet d'aucune recherche approfondie, et l'on ne trouve sur cette question que de rares renseignements épars çà et là dans des travaux d'ordre général.

C'est ainsi que d'après Vesque <sup>(1)</sup> la cellule mère primordiale du sac embryonnaire se divise en quatre cellules filles superposées chez le *Lobelia syphilitica* et d'après Guignard <sup>(2)</sup> en trois seulement chez le *Lobelia Erinus*.

Billings <sup>(3)</sup> a observé la transformation des deux cellules inférieures et des deux cellules supérieures de l'albumen en cellules suçoirs, chez le *Lobelia excelsa* et le *Lobelia Cliffordiana*.

Mes recherches ont porté sur *Lobelia Erinus*, *Lobelia urens* et *Lobelia Dortmanna*; dans cette Note je donnerai seulement un résumé de mes observations sur la fécondation et le développement de l'embryon chez ces plantes. Au moment de sa germination, le grain de pollen de *Lobelia Erinus* est très gros, de couleur jaune foncé, de forme tétraédrique. L'exine présente des ornements formant un réseau à sa surface, et montre trois pores de germination. L'intine, mince, d'épaisseur uniforme, renferme un protoplasma granuleux avec un noyau végétatif arrondi riche en chromatine et un noyau générateur allongé entouré d'un protoplasma plus clair. La germination des grains de pollen se fait comme d'ordinaire. On peut l'obtenir très bien dans l'eau distillée. Le plus souvent chaque grain ne produit qu'un seul tube pollinique. Quelquefois il y a un commencement de germination par les trois pores; mais bientôt l'un des tubes polliniques devient prédomi-

(1) VESQUE, *Annales des Sciences naturelles*, 6<sup>e</sup> série, t. VI, 1878.

(2) GUIGNARD, *Recherches sur le sac embryonnaire des Angiospermes* (*Annales des Sciences naturelles*, 6<sup>e</sup> série, t. XIII).

(3) BILLINGS, *Beitrag zur Kenntniss der Samentwicklung* (*Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung*, Marburg, 1901).

nant et continue seul à s'allonger, tandis que les deux autres s'atrophient. Quand le tube pollinique a atteint en longueur 20 fois environ le diamètre du grain de pollen, le noyau végétatif devient diffluent et le noyau générateur se divise par karyokinèse. Dans cette division, quelques plaques équatoriales vues de face permettent d'y compter huit chromosomes.

J'ai également trouvé ce nombre dans les divisions des cellules mères et un nombre double dans les divisions des cellules végétatives de l'anthère. Le pollen de *Lobelia Ureno* et de *Lobelia Dortmanna* présente les mêmes caractères et le même nombre de chromosomes que celui de *Lobelia Erinus*. J'ai trouvé dans diverses espèces de Campanulacées, famille très voisine, des nombres analogues. Ainsi les noyaux des cellules mères du pollen de *Specularia Speculum* présentent 8 chromosomes et ceux des cellules mères de *Campanula Rapunculus* en renferment 10. Par contre, j'ai compté 20 chromosomes dans le noyau des cellules mères de *Campanula rotundifolia* et 18 dans celui des cellules mères de *Phyteuma spicata*.

Dans les espèces de Lobéliacées étudiées, l'ovule présente un seul tégument avec un très petit nucelle. Une cellule mère primordiale sous-épidermique se divise par des cloisons transversales en quatre cellules mères définitives de sac embryonnaire, sans formation de calotte. De ces quatre cellules, l'inférieure ou quelquefois la troisième se développe en sac embryonnaire; les trois autres s'atrophient et s'aplatissent en se courbant sous la poussée produite par l'accroissement de ce dernier.

Je n'insisterai pas ici sur les divers stades de ce développement ni sur celui du pollen; dans l'ensemble, leur évolution se rattache au type général; j'ai pu compter, au cours des divisions, le nombre des chromosomes et observer qu'il est de 8, comme dans le noyau du grain de pollen. Avant la fécondation, le sac embryonnaire présente, à la partie supérieure, deux synergides et l'oosphère un peu au-dessus; au centre, deux noyaux polaires placés côte à côte, non fusionnés, et à la partie inférieure, trois antipodes. La fécondation se fait suivant le processus ordinaire: un tube pollinique vient coiffer la partie supérieure du sac; les membranes en contact se résorbent, les synergides s'écartent et les noyaux générateurs mâles, légèrement allongés, apparaissent entre elles. Bientôt, on aperçoit l'un d'eux au voisinage de l'oosphère, tandis que l'autre est déjà accolé aux noyaux polaires. Dans beaucoup de préparations, on voit ainsi au-dessous de l'oosphère et du premier anthérozoïde, encore éloignés, un groupe de trois noyaux, deux gros et un petit, accolés mais distincts. Bientôt, les membranes se détruisent, les noyaux se fusionnent, n'en formant plus qu'un



seul qui va entrer en division et former l'albumen. La fécondation de l'oosphère se fait ensuite par le même processus.

L'œuf fécondé perd sa forme sphérique et s'allonge dans le sens de l'axe de l'ovule. Une première cloison perpendiculaire à l'axe donne deux cellules, dont la supérieure se cloisonne transversalement et produit une file de 4, 6 et même 8 cellules qui forment le suspenseur. L'inférieure grossit considérablement, puis se divise, par trois cloisons perpendiculaires, en 8 cellules qui, par des cloisons tangentiellles, conduisent au stade de 16 cellules. Dès ce moment, il est impossible de suivre la marche des divisions ultérieures. Il se forme finalement un petit embryon composé d'un massif ovoïde de cellules indifférenciées.

Chez le *Lobelia Dortmanna*, les premières divisions du noyau de l'œuf ne sont pas immédiatement suivies de cloisonnement; les membranes apparaissent un peu plus tard.

J'ai signalé <sup>(1)</sup>, et le fait a depuis été confirmé <sup>(2)</sup>, une particularité biologique assez curieuse de cette espèce. Les fleurs de *Lobelia Dortmanna* s'épanouissent ordinairement hors de l'eau comme celles de presque toutes les plantes aquatiques. Mais lorsque le niveau liquide vient à monter et à les submerger, un grand nombre restent fermées, tout en produisant des embryons et des graines normales. Il y a cléistogamie. Les pièces de la corolle, étroitement ajustées, forment une cloche pleine d'air, à l'intérieur de laquelle s'accomplissent les phénomènes de la fécondation de la même manière que dans l'air extérieur.

MÉDECINE. — *Essais de sérothérapie variolique*. Note <sup>(3)</sup> de MM. **PIERRE TEISSIER** et **PIERRE-LOUIS MARIE**, présentée par M. A. Chauveau.

L'idée d'employer le sérum de varioleux dans la thérapeutique anti-variolique date du moment où furent imaginées les méthodes sérothérapiques. En France, Auché, dès 1893, traita deux cas de variole, d'ailleurs peu intense, par l'injection de petites doses de sérum de varioleux guéris; ses conclusions, très réservées, furent peu favorables à la tentative. En Allemagne, en 1894, Landmann fit sans succès un unique essai sur un

<sup>(1)</sup> ARMAND, *Bulletin de la Société botanique des Deux-Sèvres*, 1899.

<sup>(2)</sup> SYLVEN NILS, *Studien über Organisation und Lebensweise von Lob. Dort.* (résumé dans *Bot. Centralblatt*, 1903).

<sup>(3)</sup> Présentée dans la séance du 9 décembre 1912.

jeune enfant non vacciné. En 1900, J. Courmont et Montagard rapportent quatre cas de variole traités par le sérum de génisse variolisée qui donnèrent trois guérisons et une mort. La méthode tombe ensuite dans un oubli complet, la sérothérapie antivariolique s'orientant avec Bèclère, J. Courmont et Montagard, Soulié et Meinard vers l'emploi du sérum provenant d'animaux vaccinés.

L'intensité des réactions humorales de l'individu en puissance de variole ou en état d'immunité consécutive, les propriétés du sérum variolique humain, révélées par l'expérimentation, nous ont fourni des données propres à nous encourager dans de nouvelles tentatives de sérothérapie variolique.

*Technique.* — Le sérum humain destiné aux injections était prélevé par ponction veineuse chez des varioleux que l'examen clinique montrait indemnes de tuberculose et de syphilis (la réaction de Wassermann était pratiquée chaque fois). La prise de sérum se faisait entre le vingt-cinquième et le quarantième jour de la maladie, le pouvoir virulicide paraissant développé au maximum au moment où la réaction de fixation variolique commence à disparaître (vers le trentième jour environ).

La quantité injectée, en une ou plusieurs fois, varia entre 25<sup>cm³</sup> et 100<sup>cm³</sup>, souvent limitée par les difficultés mêmes d'obtention du sérum. Ces doses sont loin de celles qu'on a utilisées pour le sérum vaccinal, dont l'efficacité ne semble pouvoir se manifester que si la quantité de sérum injectée atteint  $\frac{1}{50}$  du poids des sujets.

La voie employée fut presque toujours la voie sous-cutanée, parfois la voie endoveineuse. Celle-ci est la plus recommandable, mais elle nécessite l'asepsie absolue pendant la récolte du sérum, ce que nous n'avons pu réaliser avec certitude qu'assez tardivement au moyen d'un dispositif spécial.

*Résultats cliniques.* — Écartant les cas de variole légère ou cohérente, sans valeur pour la méthode, nous avons traité 13 malades atteints de formes graves; 8 ont guéri, 5 ont succombé. Ces cas doivent se répartir en quatre groupes : 1° variole chez des non-vaccinés (3 cas); 2° variole hémorragique d'emblée (1 cas); 3° variole avec rash hémorragique (3 cas); 4° variole confluyente (6 cas).

1° Trois enfants en bas âge non vaccinés furent sérothérisés. Un nourrisson de 24 jours, atteint de variole cohérente avec diarrhée, guérit après avoir reçu 30<sup>cm³</sup> de sérum au troisième jour de la maladie. Deux autres enfants moururent : l'un, âgé de 13 mois, avec une variole confluyente qui ne fut traitée qu'au sixième jour; l'autre, rachitique de 4 mois, pour lequel aucun renseignement ne nous permet d'établir le début de la maladie, reçut du sérum en désespoir de cause, l'état général étant des plus inquiétant. Il mourut quelques heures après l'injection.

2° Le cas de variole hémorragique que nous avons traité a guéri après avoir reçu 95<sup>cm³</sup> de sérum. La forme était des plus graves, avec hémorragies abondantes, ecchymoses étendues et nombreuses; le pronostic semblait fatal à brève échéance. L'injection faite le sixième jour après le début des signes généraux, 36 heures après le début

de l'éruption, fut suivie après 48 heures d'une amélioration considérable de l'état général de la malade.

3° Trois cas très graves de variole avec rash hémorragique furent traités par la sérothérapie et donnèrent 3 guérisons. Ces trois malades reçurent 15, 20, 48 heures après le début de l'éruption, respectivement 42<sup>cm³</sup>, 30<sup>cm³</sup>, 33<sup>cm³</sup> de sérum. L'éruption resta discrète, formée d'éléments avortés pour la plupart. Il est à rappeler pour comparaison que des tentatives antérieures de sérothérapie, faites par l'un de nous à l'aide de sérum simple d'animal jeune ou de sérum antidiphthérique frais, ont pu arrêter ou atténuer certaines hémorragies sans suspendre l'évolution fatale de la maladie.

4° Les varioles confluentes traitées, au nombre de six, donnèrent des résultats moins encourageants : trois guérisons, trois décès. Deux des malades guéris avaient reçu au sixième jour de l'éruption, l'un 25<sup>cm³</sup>, l'autre, 52<sup>cm³</sup> de sérum. La troisième malade était enceinte, au septième mois de sa grossesse. Elle fut traitée 36 heures après le début de l'éruption par 40<sup>cm³</sup> de sérum; les signes généraux s'atténuèrent rapidement et la grossesse suivit son cours normal. L'enfant, né dans le service 8 semaines plus tard, ne présentait aucun signe de variole intra-utérine, cependant la réaction de fixation variolique était positive avec le sang du cordon, indiquant l'infection fœtale, tandis que celle de la mère était négative depuis quelque temps déjà. L'enfant, resté dans le milieu varioleux, ne contracta pas la variole, et la vaccination, pratiquée à deux reprises, resta sans succès.

Les trois malades qui succombèrent avaient reçu, 3, 4, 5 jours après le début de l'éruption, 90<sup>cm³</sup>, 65<sup>cm³</sup>, 68<sup>cm³</sup> de sérum; chez l'un d'eux, la variole était aggravée par la présence d'une tuberculose rénale et pulmonaire en activité.

Des phénomènes qui suivent en général les injections, le plus frappant est l'amélioration des signes généraux, amélioration qui se manifesta même, quoique atténuée, dans les cas qui devaient être mortels. 24 ou 48 heures après l'injection, la température s'abaisse, tombant souvent à la normale, les urines augmentent, le pouls diminue de fréquence et la tension artérielle s'élève au point que, dans certains cas, on observe de l'éréthisme vasculaire. Dans les formes hémorragiques d'emblée ou secondaires traitées précocement, l'éruption reste discrète, formée d'éléments évoluant vers la dessiccation sans suppurer et sans laisser de cicatrices. Dans les varioles confluentes, l'intensité de l'éruption n'est pas sensiblement modifiée, mais la suppuration peut faire défaut ou rester limitée. A l'exemple de ce que l'un de nous a observé dans le traitement de la variole par le xylol, une prolifération active des cellules épidermiques se substitue au processus nécrotique, aboutissant à la formation de petites saillies chéloïdiennes temporaires et assurant, chez la plupart des malades, une réparation sans cicatrices ou avec cicatrices minuscules et rares.

Les faits que nous apportons sont peu nombreux; nous les donnons sans vouloir les interpréter dans un sens par trop favorable à la sérothérapie.



Cette méthode toutefois nous paraît légitime, séduisante et d'ailleurs inoffensive (nous n'avons jamais observé d'accidents imputables au sérum); le sérum, injecté de façon précoce, a eu une action favorable sur la gravité de la variole, et cela dans des cas qu'on pouvait considérer jusqu'ici comme fatalement mortels. Tardivement employé, comme dans les varioles confluentes que nous avons traitées, son action générale est médiocre et cela concorde avec les conclusions de nos expériences concernant l'action du sérum de varioleux sur la vaccine; localement, par contre, son influence est indéniable. Nous continuons ces recherches et comptons notamment substituer au sérum humain, d'obtention difficile, le sérum d'animaux préalablement inoculés de virus variolique.

HISTOLOGIE. — *Filiation connective directe et développement des cellules musculaires lisses des artères.* Note de M. J. RENAULT, présentée par M. Henneguy.

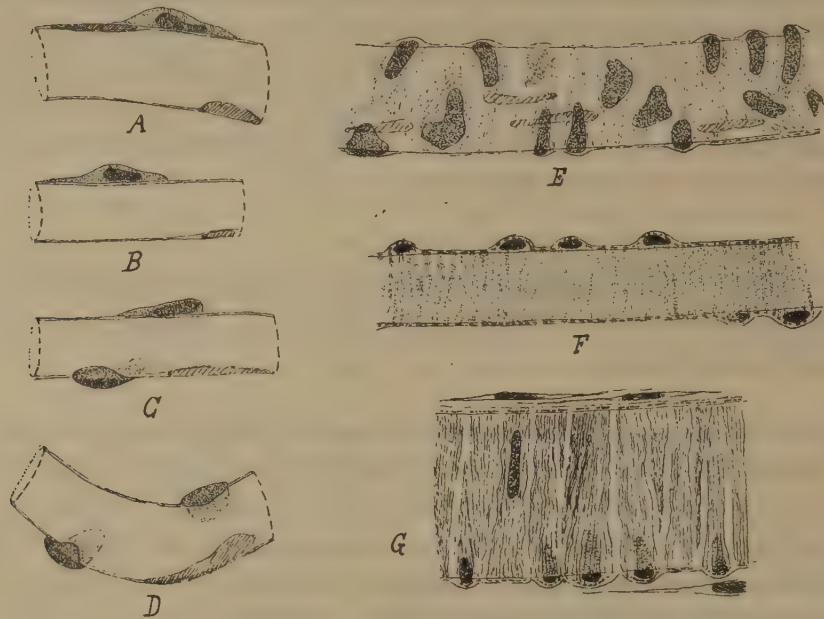
L'apparition des cellules musculaires lisses en milieu conjonctif est toujours secondaire. D'où viennent ces cellules, et sont-elles incontestablement ou non de lignée connective? Quelles sont les étapes cytologiques de leur développement individuel? De ces deux questions, la première ne m'apparaissant pas comme tranchée, la seconde est à peine posée. Je les ai donc récemment reprises avec le concours de M. G. Dubreuil.

Pour les résoudre, le meilleur objet d'étude est une petite artère en voie de croissance par son extrémité, choisie comme telle et examinée dans l'épiploon d'un jeune Lapin. Car entre cette extrémité et le point, souvent assez distant de celle-ci, où le vaisseau possède une couche unique et continue de cellules musculaires lisses parfaites, on peut voir les éléments cellulaires qui leur donnent naissance se poser, puis développer ensuite un à un les stades successifs de leur mutation en fibres lisses à la surface de l'artère, entre la membrane propre de celle-ci et le péricythélium d'Eberth.

I. Les cellules qui doivent devenir musculaires ne diffèrent d'abord en rien des cellules connectives rondes, mobiles, éparses dans le voisinage du vaisseau, sinon parce qu'elles viennent une à une, et toujours assez largement distancées entre elles, se poser sur ce dernier au contact de sa membrane propre, puis s'incurver en fer à cheval pour en épouser le contour. Même noyau multiforme à caryoplasma très hémateophile, même cytoplasma semé de grains inégaux envacuolés : rien n'y manque. Ce sont bien là des cellules connectives jeunes, de lignée lymphocytaire certaine. Mais aussi, à partir de là, leur destinée évolutive est désormais fixée. Elles deviendront des

cellules musculaires lisses forcément; ce sont déjà même des cellules connectives muées en *Promyoblastes*. Et comme tels, on les voit fréquemment mitoser, pour se multiplier et combler ainsi l'espace de leurs distancements.

II. Cela fait, le noyau de chacune d'elles, tout en restant longtemps multiforme, prend peu à peu une position à peu près transversale à l'axe du vaisseau, tandis que le cyto-



Capillaires artériels et artérioles en voie de croissance et se musclant.

A, B, C, D, capillaires artériels à la surface desquels viennent se poser, puis s'étaler en les embrassant, des cellules connectives mobiles. — En D, l'étalement du cytoplasma est tel, qu'il devient invisible; on ne distingue plus que le noyau, aplati et incurvé sur le cylindre vasculaire. — E, artériole capillaire. Les noyaux restent en général multiformes, et leur ordonnance transversale demeure encore indéterminée. — F, artériole; les cellules musculaires ont leur ordonnance transversale et montrent les *bandelettes myoplasmiques* non encore fibrillaires. — G, artériole bien musclée, avec les bandelettes myoplasmiques devenues *myofibrillaires*. On voit en coupe optique, sur F et sur G, les tirets répondant aux bandelettes. (*Croquis dessinés d'après nature.*)

plasma s'étale sur le pourtour de celui-ci en lames enveloppantes d'une extrême minceur. Quand l'enveloppement est achevé il est facile de voir, sur une bonne imprégnation argentique, la façon plus ou moins compliquée dont les lames protoplasmiques enveloppantes se rejoignent en dessinant, autour de l'artère, une sorte de faux endothélium. Dans chaque lame, une aire claire circonscrit le noyau. En dehors de cette aire, la lame apparaît granuleuse; mais les granulations, dépourvues de toute ordonnance définie d'abord, occupent exclusivement sa surface externe, c'est-à-dire distale par rapport au vaisseau. La surface proximale, celle qui double directement le vaisseau, reste lisse. A ce stade, chaque cellule enveloppante a déjà pris la signifi-

cation d'un *Myoblaste*; et elle a différencié son sarcoplasma dans la couche superficielle, ou distale, devenue granuleuse, de son cytoplasma.

Durant tout ce même stade, on voit s'opérer un grand nombre d'amitoses; vers sa fin, aussi dans le début du stade suivant, une série de mitoses se succèdent rapidement et disposent non pas d'emblée, mais en fin de compte, la plupart de leurs cellules filles, souvent très nombreuses, en ordre superposé sur l'un des côtés du cylindre vasculaire: le noyau de chacune d'elles répondant par son centre à des génératrices très voisines. C'est là, en effet, qu'elles trouvent le plus d'espace pour développer leur forme définitive en fuseau. Ainsi se trouve établie, de façon indiscutable, la filiation de ces cellules avec les cellules rondes mobiles du tissu conjonctif dont procèdent directement les cellules enveloppantes. Les myoblastes sont donc de lignée connective et, par suite, leucocytaire certaine.

III. Au stade suivant, ces myoblastes différencient, au sein de leur sarcoplasma, la substance contractile pour devenir ainsi de *jeunes cellules musculaires*. Le dispositif contractile apparaît sous forme d'une série de bandelettes réfringentes marginales, disposées sur un seul rang. Elles se teignent, électivement et de plus en plus intensément, par les divers colorants, comme la substance contractile des muscles; et de fait elles sont contractiles. Nous les appellerons donc *bandelettes myoplasmiques*. Elles caractérisent le stade. Elles font corps avec l'exosarcoplasma marginal et distal de chaque jeune cellule musculaire, à la façon de pilastres plats en saillie sur un mur; et des bandes étroites de sarcoplasma ordinaire les séparent les unes des autres. Ceci, dans toute l'étendue de l'enveloppement du vaisseau par la jeune cellule musculaire. Il s'ensuit que, sur toutes les coupes optiques de celle-ci, les bandelettes apparaissent comme une série de tirets marginaux, distaux et légèrement distancés. Initialement, les bandelettes myoplasmiques ne sont ni toutes parallèles entre elles, ni d'emblée en position exactement transversale par rapport au vaisseau. Elles sont groupées par séries plus ou moins flexueuses.

Dans ce premier état, les bandelettes myoplasmiques ne représentent pas chacune une fibrille géante, mais bien une formation protoplasmique contractile destinée à se résoudre en un faisceau de fibrilles. Chacune d'elles répond donc morphologiquement à un cylindre primitif des muscles striés.

IV. Pour devenir des cellules musculaires lisses adultes et parfaites, les jeunes cellules effectueront maintenant le double mouvement suivant: (a) leurs bandelettes myoplasmiques prennent rapidement une ordonnance régulière en rubans tendus exactement parallèles entre eux et transversaux; (b) au sein de ces rubans, que teignent de plus en plus intensément les colorants de la myosine, on voit s'établir des lignes granuleuses, puis granulo-filaires, ensuite des fils. Enfin, l'hématoxyline ferrique met en évidence de véritables myofibrilles homogènes et d'un noir foncé. Ces fibrilles augmentent de nombre, et finissent par transformer chaque bandelette myoplasmique en une *bandelette myofibrillaire*: c'est-à-dire en un faisceau de fibrilles musculaires lisses réunies par la substance myoplasmique de cette bandelette, à laquelle elles restent intérieures même quand l'état définitif de la cellule est entièrement acquis.



A partir du début de ce stade terminal, on n'observera plus ni mitoses, ni amitoses dans les cellules musculaires lisses. Une fois adultes, elles ne se multiplient plus par division, exactement tout comme les cellules musculaires striées.

Il résulte de ce qui précède que : 1° les cellules musculaires lisses des vaisseaux artériels (nous pouvons ajouter veineux) ont pour origine première des cellules connectives mobiles, typiques et donc de lignée lymphocytaire certaine, qui se fixent *une à une* sur les points du vaisseau à muscler ;

2° On peut désormais suivre cette filiation également avec certitude, en parcourant l'évolution à partir de la cellule connective mobile, fixée sur le vaisseau pour y devenir rapidement un myoblaste, jusqu'à sa mutation, à travers une suite de mitoses ou d'amitoses, en une fibre musculaire lisse, caractérisée par ses bandelettes myofibrillaires. Ceci, sans avoir passé nécessairement par un stade syncytial, tel que celui décrit ailleurs par M<sup>lle</sup> Carol. Mac Gill (<sup>1</sup>). Dans un Mémoire plus étendu nous reviendrons, G. Dubreuil et moi, prochainement sur le sujet.

HISTOLOGIE. — *Sur la forme, la direction et le mode d'action du muscle ciliaire chez l'Homme.* Note de M. JACQUES MAWAS, présentée par M. Henneguy.

On s'accorde généralement à décrire le muscle ciliaire de l'Homme comme composé de deux sortes de fibres : les fibres longitudinales et les fibres circulaires. Les fibres *longitudinales*, dont l'ensemble forme ce qu'on appelle le muscle de Brücke, quoiqu'il fût découvert et décrit pour la première fois par W.-C. Wallace en 1854, doublent la face interne de la sclérotique, dont elles sont à peine séparées par une mince lamelle conjonctive. On les appelle aussi *fibres méridiennes*. Les secondes, situées plus en dedans, du côté du procès ciliaire, ont une direction différente des précédentes, ce sont des *fibres circulaires*, c'est pourquoi on leur donne souvent le nom de muscle annulaire de H. Müller (<sup>1</sup>). Un certain nombre d'auteurs, Sattler (1887), Berger (1893), par exemple, ont compliqué cette description en y ajoutant des fibres marginales et des fibres radiées.

---

(<sup>1</sup>) CAROL. MAC GILL, *The syncytial structure of smooth muscle* (*Proc. Assoc. Americ. Anat.*, 21<sup>e</sup> session, 1906, et *Anat. Record.*, n° 4, 1907).

(<sup>1</sup>) Il s'est élevé, au sein même de l'Académie (Cf. *Comptes rendus*, 1856), une controverse sur ce fameux muscle annulaire, d'où il semble résulter que c'est W.-C. Wallace qui l'a décrit le premier, Rouget en a repris l'étude en 1856 et H. Müller en 1857.

Nous avons eu l'occasion d'étudier un certain nombre d'yeux humains normaux, enlevés chirurgicalement au cours d'interventions sur l'orbite. La fixation a été faite, immédiatement après l'énucléation, dans différents liquides fixateurs, dont l'action, sur les diverses membranes de l'œil, nous est parfaitement bien connue. Nous avons eu ainsi, ce qu'il importait au premier chef d'obtenir, une bonne fixation du muscle.

Il résulte de nos recherches qu'il faut abandonner la manière par trop schématique, dont les auteurs classiques décrivent le muscle ciliaire. Nous insisterons dans cette Note sur les points suivants :

1° *Forme générale du muscle ciliaire.* — Le muscle ciliaire a une forme éminemment variable, non seulement suivant l'âge, mais encore suivant les individus. La forme peut même varier d'une coupe à l'autre. Ce polymorphisme est d'ailleurs peu important, car il ne nous a pas paru modifier d'une façon sensible la direction des principaux faisceaux musculaires; et c'est ce qu'il faut préciser le plus. C'est lui qui donne au corps ciliaire son aspect triangulaire, à base tournée du côté de la racine de l'iris et de l'angle de la chambre antérieure.

2° *Direction des principaux faisceaux.* — L'immense majorité des faisceaux du muscle ciliaire sont des faisceaux *longitudinaux*, ayant une direction antéro-postérieure. Ces faisceaux, concentriques et parallèles, à la surface interne de la sclérotique, vont en diminuant de nombre et d'épaisseur, jusqu'à l'*ova serrata*, et même beaucoup plus loin, dans certains cas.

Dans quelques yeux, il n'y a que des faisceaux longitudinaux, ou bien une prédominance manifeste de ces faisceaux; dans d'autres, il existe des fibres à directions *obliques*. Ces fibres se dirigent de la sclérotique vers le tissu connectif sous-épithélial et la lame élastique. Elles ont donc une direction oblique antéro-postérieure et extéro-interne.

Ces faisceaux obliques s'anastomosent entre eux comme cela se voit d'ailleurs pour les faisceaux longitudinaux, et avec ces derniers.

Nous n'avons jamais observé de véritables fibres circulaires. Les quelques rares faisceaux coupés transversalement, qu'on observe souvent sur les coupes, représentent à n'en point douter la section des faisceaux obliques.

En d'autres termes, il ne semble pas exister, chez l'Homme, un sphincter musculaire ciliaire, mais un muscle annulaire, épaissi en avant, dont les

faisceaux constituant ont une direction prédominante antéro-postérieure, avec quelques faisceaux obliques.

3° *Points d'attache et mode d'action.* — Il est d'usage de décrire au muscle ciliaire deux points d'attache, deux tendons, l'un mobile, et l'autre fixe. C'est presque une tradition. Disons de suite qu'il n'existe aucun tendon vrai, et aucune attache spéciale au muscle ciliaire. Il s'agit dans l'espèce d'un muscle lisse dont la contraction ne se fait pas dans un seul et même sens. Elle consiste en un raccourcissement des faisceaux, dont l'effet statique serait, d'une part, le raccourcissement de la zone lisse du corps ciliaire et l'attraction, en arrière, de l'angle irido-cornéen et, d'autre part, le télescopage des procès ciliaires.

Il y aurait donc, lors de la contraction du muscle ciliaire, le relâchement d'une partie de faisceaux zonulaires et la tension des autres.

ZOOLOGIE. — *Nouvelle contribution à la faune ichthyologique du lac Victoria.*

Note de M. JACQUES PELLEGRIN, présentée par M. Edmond Perrier.

La faune ichthyologique du lac Victoria mérite d'attirer l'attention car, ainsi que je l'ai déjà montré <sup>(1)</sup>, elle présente une physionomie assez particulière dans l'ensemble relativement homogène des eaux douces africaines et possède en propre un chiffre élevé d'espèces qu'on ne retrouve pas dans le Nil.

Depuis ma précédente Communication un certain nombre de documents nouveaux sont venus s'ajouter à ceux déjà rassemblés concernant les Poissons du Victoria-Nyanza. C'est ainsi que M. Boulenger <sup>(2)</sup>, étudiant les collections du Dr Bayon, a été amené à décrire plusieurs formes nouvelles et est arrivé à cette intéressante conclusion que beaucoup d'espèces du lac se retrouvent dans son émissaire le Nil Victoria et cela jusqu'aux dernières chutes (Murchison falls). Enfin M. Alluaud, lors d'un récent voyage (1911-1912) où il était accompagné de M. Jeannel, a récolté à Port-Florence, dans la baie de Kavirondo, au nord-est du lac, une certaine quantité de Poissons dont j'ai fait l'étude et qui complètent ses envois antérieurs au Muséum. Dans la liste qu'on trouvera ci-après ne figurent pas moins, en effet, de quatre espèces nouvelles <sup>(3)</sup>.

CHARACINIDÆ : *Alestes Sadleri*, Boulenger.

<sup>(1)</sup> J. PELLEGRIN, *Sur la faune ichthyologique du lac Victoria* (*Comptes rendus*, 12 juillet 1909).

<sup>(2)</sup> *Annali Mus. Civ. Genova*, 3<sup>e</sup> série, vol. V (XLV), 26 mai 1911.

<sup>(3)</sup> Ces espèces seront décrites dans le *Bulletin de la Société zoologique de France*.



CYPRINIDÆ : *Barbus Bayoni*, Boul.; *B. Magdalenæ*, Boul.; *Neobola argentea*, Pellegrin.

CICHLIDÆ : *Paratilapia longirostris*, Hilgendorf; *P. prognatha*, Pelleg.; *Paratilapia maculipinna*, nov. sp.; *P. Granti*, Boul., *Astatotilapia Guiarti*, Pelleg.; *Astatotilapia Roberti*, nov. sp.; *Astatotilapia Jeanneli*, nov. sp.; *Tilapia Ishmaeli*, Boul.; *T. Stanleyi*, Boul. var. *uniformis*, Pelleg.; *T. nuchisquamulata*, Hilg.; *T. lacrimosa*, Boul.; *T. nilotica*, Linné; *Hemitilapia materfamilias* nov. sp. <sup>(1)</sup>.

En ajoutant les espèces nommées par moi à celles récemment décrites par M. Boulenger, on arrive aujourd'hui, non plus comme en 1909 au total de 65 espèces de Poissons habitant le lac Victoria, mais bien de 83 dont 64 spéciales.

Il n'est pas sans intérêt d'examiner maintenant comment ces 83 formes se répartissent par familles et de comparer la faune ichtyologique du Victoria et celle du reste de l'Afrique.

La petite famille des Lépidosirénidés est représentée dans le lac par l'espèce habituelle de l'Afrique orientale, le Protoptère éthiopien.

Les Mormyridés particuliers à l'Afrique et si différenciés dans le bassin du Congo ne sont figurés que par 4 genres et 5 espèces, dont 3 spéciales.

Les Characinidés, pourtant si variés ailleurs, sont excessivement réduits avec 1 genre et 2 espèces, dont une propre au lac.

Les Cyprinidés présentent un développement assez médiocre avec 4 genres et 12 espèces, dont 10 particulières. C'est le genre Barbeau, actuellement encore en pleine évolution en Afrique, qui vient en tête avec 9 espèces.

Les Siluridés, si nombreux dans les grands fleuves africains tropicaux, ne sont pas plus abondants que les Cyprins avec 4 genres et 10 espèces, dont 4 spéciales. Les *Clarias*, aux habitudes semi-terrestres, y figurent pour 5 espèces.

Les Cyprinodontidés sont très réduits avec 2 genres et 2 espèces banales, les Anabantidés avec une espèce aussi non particulière, les Mastacembélidés avec une espèce spéciale.

A noter jusqu'ici l'absence dans le Victoria des Polyptéridés, Notoptéridés, Ostéoglossidés, Cromeriidés, Ophiocéphalidés, Serranidés, Gobiidés et Tétrodontidés, qui existent pourtant dans le bassin du Nil.

Ce sont les Cichlidés seuls qui présentent un développement extraordinaire dans le lac. Le genre *Paratilapia* y compte 16 espèces spéciales; les *Pelmatochromis*, 6; les *Astatotilapia*, 7, dont 5 particulières; les *Tilapia*, 15, dont 13 propres au lac; les *Hemitilapia*, 2, aussi localisées. Enfin 3 genres ne comprenant qu'une espèce, *Platyæniodus*, *Bayonia* et *Astatoreochromis*, sont jusqu'ici particuliers au Victoria. C'est donc un total de 8 genres et de 49 espèces parmi lesquelles 4 seulement se retrouvent ailleurs; la famille des Cichlidés constitue à elle seule plus de la moitié des formes connues du lac.

(<sup>1</sup>) Ce dernier nom est destiné à rappeler que dans cette espèce, comme j'ai pu le constater, la femelle pratique l'incubation buccale des alevins.

La conclusion qui se dégage de ces faits c'est que le nombre des familles représentées dans le lac Victoria est relativement faible. Des familles très importantes en Afrique, comme les Mormyridés, les Characinidés, les Cyprinodontidés n'y comptent que quelques espèces, les Cyprinidés et Siluridés ne sont guère plus favorisés. La différenciation porte presque exclusivement sur les Cichlidés, qui, là comme dans le Nyassa et surtout le Tanganyika, semblent n'avoir pas encore atteint un état d'équilibre stable et sont en quelque sorte demeurés en pleine évolution actuelle. Les documents nouveaux viennent encore accentuer cette constatation. Ainsi se trouve justifiée, pour les trois grands lacs de l'Afrique orientale, la création d'une sous-région zoogéographique particulière ou *mégalmnique équatoriale* que j'ai proposée l'année dernière (1).

PHYSIOLOGIE. — *Adaptation fonctionnelle de l'intestin chez les Canards.*

Note de M. A. MAGNAN, présentée par M. Ed. Perrier.

Dans une expérience portant sur un changement de régime, le but est de mettre en évidence toutes les modifications qui peuvent nous permettre de comprendre les différences de morphologie interne que l'on constate dans la nature.

L'étude de l'intestin est donc particulièrement intéressante, puisque cet organe est un des premiers sur lequel l'aliment peut exercer son action.

Or nous avons admis que les variations de longueur intestinale observées dans les espèces animales étaient la conséquence d'une adaptation à des régimes différents (2).

Nous allons tout d'abord examiner chez les Canards, qui ont fait l'objet de notre expérimentation, la longueur de l'intestin, dimension facile à mesurer et susceptible de traduire les modifications dues au régime.

Nous avons mesuré dans les recherches actuelles, comme dans celles que nous avons publiées antérieurement, l'intestin déroulé et étalé. Les longueurs observées ne peuvent prêter à la moindre critique, malgré l'élasticité de l'organe, les écarts que nous mentionnons étant incompatibles avec ceux que peuvent donner les erreurs de mensuration.

---

(1) J. PELLEGRIN, *La distribution des Poissons d'eau douce en Afrique* (Comptes rendus, 24 juillet 1911).

(2) A. MAGNAN, *Le tube digestif et le régime alimentaire des Oiseaux*. (Coll. de Morph. dyn., Paris, Hermann, 1911.)

Rapport de la longueur de l'intestin à la longueur du corps  $l = \sqrt[3]{P}$ .

	Régime expérimental.			Régime naturel.		
	Intestin total.	Intestin grêle.	Gros intestin.	Intestin total.	Intestin grêle.	Gros intestin.
Piscivores.....	17,50	16,90	0,60	12,40	11,80	0,51
Carnivores.....	14,90	14,30	0,60	10,5	10,30	0,29
Végétariens.....	14,50	13,70	0,80	12,80	11,70	1,06
Insectivores..	13,50	12,90	0,60	6,30	5,80	0,40

La réduction de l'intestin constatée chez les Canards insectivores est conforme aux observations que nous avons faites chez les insectivores naturels. Le fait important est d'avoir obtenu cette réduction expérimentalement.

Examinons maintenant la surface intestinale, que nous avons calculée par notre méthode habituelle, c'est-à-dire en cherchant la surface de l'intestin considéré comme une succession de cylindres. Cette surface a été rapportée à la surface du corps obtenue par la formule  $S = \sqrt[3]{P^2}$ , P étant exprimé en grammes.

	Surface relative de l'intestin grêle.	
	Régime expérimental.	Régime naturel.
Végétariens.....	2,60	2,20
Piscivores.....	2,20	1,90
Carnivores.....	1,50	1,20
Insectivores.....	1,40	1,60

L'étude de la surface, pour être complète, doit comporter celle d'autres fonctions. Nous nous contenterons pour le moment des résultats précis que nous apportons.

Il ressort donc de nos recherches que, chez les oiseaux, l'adaptation au régime insectivore a consisté, tout d'abord, en une réduction particulièrement importante du tube intestinal. Ce raccourcissement a été probablement acquis progressivement par un passage gradué d'un régime à l'autre.

Pour les carnivores et les végétariens représentés dans le régime naturel par des granivores, il n'y a pas de distinction bien nette à établir entre les deux groupes, puisque leurs longueurs relatives d'intestin sont voisines. On peut néanmoins mettre en lumière que, dans le régime végétarien, l'intestin embarrassé par les déchets de l'alimentation s'allonge plus ou moins suivant la nature des végétaux ingérés, mais dans tous les cas s'élargit en général d'une façon considérable. Par contre, chez les carnivores, la largeur de l'intestin se réduit au maximum.



ENTOMOLOGIE. — *Structure du pharynx en fonction du régime chez les larves de Diptères cyclorhaphes*. Note de M. D. KEILIN, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les larves de Diptères cyclorhaphes ont des habitats très variés. Les unes, saprophages, se nourrissent de substances animales ou végétales en décomposition; les autres, libres et carnivores, d'organismes vivants. D'autres vivent en parasites de vertébrés, d'invertébrés ou de plantes. En dépit de la diversité des habitats, l'ensemble de la morphologie de ces larves se ramène à un même type. Mais leur étude détaillée montre, d'un côté, des caractères spéciaux à chaque groupe systématique, de l'autre des caractères communs aux diverses familles et correspondant à une adaptation à des régimes analogues. Ces caractères communs portent sur les organes les plus variés. Dans la présente Note j'examinerai seulement l'un d'eux, qui est spécial au pharynx.

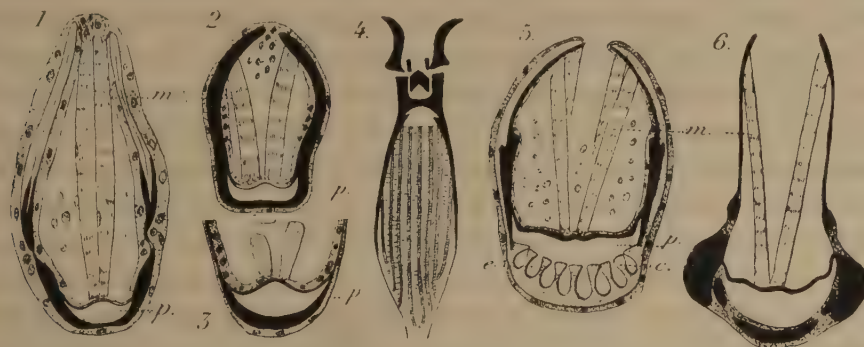
Le pharynx des larves de Diptères cyclorhaphes est un pharynx suceur. Lown (1890) a remarqué, sur la paroi ventrale du pharynx de *Calliphora erythrocephala*, de longues côtes ou replis longitudinaux chitineux qui, en coupe transversale (cf. fig. 4 et 5), ont la forme d'un T. Le pharynx est donc décomposé, dans sa partie ventrale et suivant sa longueur, en un certain nombre de canalicules communiquant avec la cavité générale du pharynx par de longues fentes. Pantel n'a pas retrouvé ces formations chez *Thrixion halidayanum*, ni Wandolleck chez *Platycephala planiformis*. Mais elles ont été retrouvées chez *Lonchoptera* par de Meijere, chez l'*Eristalis* par Wilkinson et chez l'*Ephydra* par Trägårdh. Ce dernier auteur remarque que les trois dernières formes larvaires qui ont des côtes sont libres, tandis que les deux premières formes dépourvues de côtes sont parasites. Un grand nombre de larves, que j'ai étudiées à ce point de vue, m'ont donné les résultats suivants (1) :

PHORIDES (*Aphiochæta rufipes* Mg., *ruficornis* Mg., *flava* Fall., *lutea* Meig., *Phora bergstammi* Mik., *maculata* Meig.) : toutes les larves de cette famille sont saprophages et ont des côtes bien développées. — SYRPHIDES : les larves saprophages de cette famille (*Eristalis*, *Helophilus*, *Microdon*, *Xylota pigra* F., *Ceria conopsoides* L.) ont des côtes bien développées; les larves carnivores (*Syrphus ribesii* L., *balteatus* de Geer, *luniger*

---

(1) M. le Dr Villeneuve a bien voulu faire déterminer la plupart des insectes dont il est question au cours de cette Note.

Meig., *Platychirus scutatus* Meig., *Melanostoma* sp., *Sphærophoria flaviconda* Zett. et *Paragus tibialis* Fall.), se nourrissant de Pucerons, n'en ont pas; la paroi ventrale de leur pharynx est complètement lisse. — PLATYPEZIDES (*Platypeza holosericea* Meig.): vivant aux dépens de champignons décomposés, ont des côtes bien développées. — MUSCIDES: chez les larves de muscides saprophages (*Musca*, *Lucilia*, *Calliphora erythrocephala* Mg., *Cyrtoneura hortorum* W.), les côtes sont bien développées; les larves parasites (*Pollenia rudis* Fab. (fig. 1), *Cordylobia anthropophaga* et d'après



Coupes transversales du pharynx des larves : 1. *Pollenia rudis*  $\times 165$ ; 2. *Phaonia variegata*  $\times 165$ ; 3. *Trypeta* sp.  $\times 165$ ; 4. Pharynx de la larve de *Drosophila* vu par sa face ventrale et montrant les côtes  $\times 90$ ; 5. Coupe transversale du pharynx de *Drosophila*  $\times 165$ ; 6. Coupe transversale du pharynx de *Chæromomyia chærophaga* Roubaud  $\times 110$ . — m, muscles dilatateurs du pharynx; p, lumière du pharynx; e, canalicules longitudinaux du pharynx; c, côtes.

Pantel *Thrixion halidayanum* Rond.) et les larves suceuses du sang des mammifères <sup>(1)</sup> (*Auchmeromyia luteola* Fabr. et *Chæromomyia chærophaga* Roubaud) (fig. 6) n'ont pas de côte. — ANTHOMYIDES: les larves saprophages (*Homalomyia canicularis* L., *Pegomyia transversa* Fall., *winthemi* Meig.) présentent des côtes; les larves carnivores (*Phaonia*, *Allognota* et *Graphomyia*), comme nous le verrons plus loin, en sont dépourvues. — OËSTRIDES (*Gastrophilus equi* Fabr., *Hypoderma bovis* Fall., *OËstrus ovis* L.): leurs larves, parasites de mammifères, sont dépourvues de côtes. — SEPSINES (*Piophila casei* L., *Nemopoda cylindrica* F.), BORBORINES (*Limosina pigmæa*, *Sphærocera* sp.), DROSOPHILINES (*Drosophila funebris* Fab., *ampelophila* Löw, *confusa* Støger), HETERONEURINES (*Heteroneura albimana* Mg.), SAPROMYZINES (*Sapromyza plumicornis* Fall., *Louchæa tarsata* Fall.), PLATYSTOMINES (*Platystoma umbrarum* Fabr.): ont des larves saprophages possédant des côtes bien développées. — OCHTIPHILINES (*Leucopis griseola* Fll.): ont des larves carnivores vivant à la manière des Syrphides et sont dépourvues de côtes. — EPHYDRINES: 1. *Ephydra riparia* Fall. (d'après Trägårdh), *Teichomyza fusca* Mcq. et *Scatella stagnalis* Fll. ont des larves saprophages avec des côtes; 2. *Hydrellia* sp. ont des larves minant les feuilles d'*Hydrocharis* et *Potamogeton* et sont dépourvues de côtes. — AGROMYZINES (*Phytomyza affinis* Fall.), CHLOROPINES (*Platycephala planiformis* F. d'après Wandolleck),

(<sup>1</sup>) Je dois à l'obligeance de M. Roubaud les larves suceuses du sang, ainsi que la larve de *Cordylobia* et d'*OËstrus ovis*.

TRYPETINES [*Trypeta* sp. (fig. 3) et *Urophora* sp.], qui ont des larves parasites de plantes, n'ont pas de côtes.

Il résulte de cette énumération que toutes les larves de Diptères cyclorhaphes parasites des animaux les plus variés ou des plantes, ainsi que les larves carnivores et les larves suceuses du sang des mammifères n'ont jamais de côtes dans leur pharynx, au contraire ces côtes existent toujours chez les larves saprophages. Dans une même famille on peut trouver des larves ayant ou n'ayant pas de côtes, suivant leur mode de vie. La connaissance de ces faits facilite beaucoup l'étude biologique des larves ; grâce à elle j'ai pu prévoir qu'un certain nombre de larves décrites comme saprophages, et en particulier comme coprophages, ne le sont pas, bien qu'on les trouve toujours dans les substances en décomposition. C'est ainsi que les larves de *Graphomyia maculata* Scop. sont considérées depuis longtemps comme corpophages. Or ces larves vivent effectivement dans des détritux s'y trouvant accompagnées des larves d'Éristales et de Ptychoptères. Ayant constaté chez ces larves (*Graphomyia*) l'absence de côtes, j'ai été conduit à une observation plus précise, qui m'a montré que ces larves sont carnivores et se nourrissent au dépens des larves d'Éristales et de Ptychoptères. C'est également après avoir constaté l'absence de côtes dans le pharynx que j'ai été conduit à remarquer que la larve de *Phaonia variegata* Meig. (fig. 2) trouvée dans les champignons décomposés se nourrit des larves de *Pegomyia* ; les larves de *Phaonia goberti* Mik. du bois pourri vivent des larves d'Hétéronéurides ; enfin les larves d'*Allognota agromyzina* Fall. vivant au milieu des feuilles mortes s'y nourrissent de petits Oligochètes.

L'examen du puparium, ou dernière peau larvaire, permet d'étudier la structure du pharynx et par suite reconstituer la biologie des formes dont la puppe seulement est connue.

Enfin grâce à ce caractère, présence ou absence des côtes dans le pharynx, on pourra séparer sans aucune difficulté les larves parasites vraies des plantes, des animaux et en particulier de l'homme de celles qui pénètrent dans l'organisme à la suite d'une maladie locale quelconque suivie d'une infection microbienne, et s'y comportent en saprophage, se nourrissant des substances préalablement modifiées par ces microbes.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la substitution au zinc de divers éléments chimiques pour la culture du Sterigmatocystis nigra.* Note de M. M. JAVILLIER, présentée par M. E. Roux.

Les faits que j'ai mis en évidence dans ces dernières années montrent que le zinc est un élément physiologique et tendent à expliquer comment il intervient dans le développement de *l'Aspergillus niger*.

Je ne me suis cependant pas attaché jusqu'ici à rechercher si, tous les éléments utiles à *l'Aspergillus* lui étant fournis à l'exception du zinc, il serait possible de substituer à ce dernier quelque autre élément chimique. Or, sur 82 éléments connus, 12 seulement entrant dans la composition du liquide de culture du *Sterigmatocystis*, il n'était pas impossible que l'un quelconque des 70 autres éléments pût remplir dans cette plante le rôle d'un catalyseur aussi puissant que le zinc.

La question présentait un grand intérêt théorique. Il est clair, en effet, que si un ou plusieurs autres éléments pouvaient produire les mêmes effets que le zinc lui-même sur la croissance, sur la consommation des aliments, sur l'élaboration des réserves, sur les sécrétions diastasiques, etc., l'action du zinc perdait de ce chef cette spécificité qui caractérise le plus nettement le zinc comme un élément physiologique et ne permet pas de le considérer purement et simplement comme quelque excitant banal des phénomènes protoplasmiques.

J'ai donc essayé systématiquement tous les éléments chimiques, à l'exception, bien entendu, de quelques-uns, comme les gaz rares de l'air, pour lesquels la question ne se pose pas, puisque, dans les conditions ordinaires de culture, ils se trouvent aussi à la disposition des témoins, à l'exception aussi de quelques éléments rarissimes qu'il est difficile de se procurer à l'état pur, et dont l'intervention dans pareil problème reste bien peu vraisemblable.

De cette longue suite d'essais, effectués suivant une technique expérimentale bien des fois exposée, et dans lesquels l'influence de l'élément surajouté était appréciée d'après le poids sec des récoltes, il ressort les points suivants. A des concentrations comprises entre le *millionième* et le *dix-millionième*, concentrations qui, avec le zinc, suffisent, et au delà, à obtenir le maximum de récolte, aucun des éléments expérimentés ne produit d'effets comparables à ceux du zinc. A ces dilutions, certains se montrent parfaitement indifférents, comme le sodium et le cæsium, le calcium et le baryum, le thorium et les métaux des terres rares, cérium, lanthane, praséodyme, yttrium, erbium; l'uranium, le thallium et le plomb, le cuivre et le mercure, l'argent et le platine, l'osmium et le rhodium, le chlore et le

brome, l'arsenic et l'antimoine, le tellure et le vanadium, le bore et le titane, le zirconium et l'étain. Avec d'autres, les différences en plus ou en moins, même quand elles dépassaient sûrement les limites d'erreurs expérimentales, restaient très petites; il en a été ainsi par exemple avec le fluor et l'iode, avec le rubidium et le lithium, le strontium et l'aluminium, le cobalt et le nickel, le chrome, le molybdène et le tungstène, l'or et le palladium. Quelques-uns se sont montrés déjà nettement toxiques, comme le bismuth et surtout le sélénium, en présence duquel la plante ne forme plus ou presque plus de conidies.

Un seul élément a présenté quelque analogie avec le zinc : le cadmium. Avec un *dix-millionième* de cet élément j'ai pu multiplier la récolte par le facteur 2,6, alors que la même dose de zinc multipliait celle-ci par 6,2.

*Exemple :*

	Poids sec des récoltes.
Témoin (sans Zn ni Cd).....	0,277
Culture additionnée de Zn ( $\frac{1}{10000000}$ ).....	1,720
Culture additionnée de Cd ( $\frac{1}{10000000}$ ).....	0,750

En même temps, le cadmium gênait considérablement la sporulation et, à dose plus élevée, l'entravait complètement.

En somme, aucun des éléments expérimentés n'a pu se substituer au zinc. Un seul a produit aux doses essayées des effets nettement mesurables. Or cet élément, le cadmium, présente avec le zinc d'étroites analogies chimiques. Celles-ci suffisent à expliquer une suppléance qui rappelle, dans une certaine mesure, celle du potassium par le rubidium (<sup>1</sup>). Du fait de cette suppléance, d'ailleurs toute relative, l'idée directrice de ce travail ne saurait subir d'atteinte. L'ensemble des faits permet de conclure à l'action spécifique du zinc, au caractère nettement physiologique de cet élément.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réaction synthétisante entre le galactose et l'alcool éthylique sous l'influence du képhir*. Note de MM. **EM. BOURQUELOT** et **H. HÉRISSEY**, présentée par M. Jungfleisch.

Dans une Note antérieure (<sup>2</sup>), nous avons montré que l'émulsine des *amandes* était susceptible de déterminer une réaction synthétisante entre le

(<sup>1</sup>) B. SAUTON, *Comptes rendus*, séance du 2 décembre 1912.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 731.

galactose et l'alcool éthylique, aboutissant à la formation d'*éthylgalactoside-β*. Nous avons indiqué qu'il fallait vraisemblablement rapporter cette action non à l'émulsine *proprement dite*, mais bien à la *lactase* qui accompagne celle-ci dans le ferment retiré des amandes. Cette dernière considération devait nous amener à faire agir aussi le képhir, produit riche en lactase, sur le galactose en solution dans l'alcool éthylique. Nous résumerons brièvement les résultats obtenus dans cette direction.

95<sup>cm³</sup> d'une solution alcoolique contenant 9<sup>g</sup>,50 de galactose pur ont été additionnés de 9<sup>g</sup>,50 de képhir sec (provenant d'Odessa), soigneusement broyé avec du sable lavé. Après 78 jours ( $t = 15^{\circ}$ - $20^{\circ}$ ), la rotation initiale qui était de  $+1^{\circ}20'$  ( $t = 2$ ), avait baissé de  $10'$ . Le mélange a été de nouveau additionné de 9<sup>g</sup>,50 de képhir broyé, puis maintenu à la température de  $30^{\circ}$ - $33^{\circ}$ . Quatre mois après le début de l'expérience, la rotation, devenue stationnaire, était de  $+50'$ ; il y avait donc eu, vers la gauche, un retour de  $30'$ , vraisemblablement attribuable à la formation d'*éthylgalactoside-β*.

Le mélange a été alors filtré et la liqueur, additionnée de quelques grammes de carbonate de calcium, a été distillée sous pression réduite. On a obtenu ainsi un extrait jaune brun très impur, qui a été traité par 300<sup>cm³</sup> d'éther acétique anhydre bouillant. Comme l'extrait se divisait très mal dans ce dernier dissolvant, on l'a épuisé une deuxième fois à chaud par un mélange de 50<sup>cm³</sup> d'alcool à  $95^{\circ}$  et de 200<sup>cm³</sup> d'éther acétique anhydre, ajoutés successivement dans le ballon à épuisement.

Les liqueurs provenant des deux reprises ont été traitées séparément en vue de l'obtention, à l'état cristallisé, de l'*éthylgalactoside* dont nous présumions la présence. Après un certain nombre de purifications sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister ici, les extraits obtenus par concentration des liqueurs ont été de nouveau amenés en solution dans de l'éther acétique anhydre. Les liqueurs éthéro-acétiques, concentrées, ont laissé de part et d'autre des sirops légèrement jaunâtres, cristallisant abondamment et se prenant en masse sur amorce d'*éthylgalactoside-β*; les cristaux, examinés au microscope, présentaient les caractères de ce dernier composé.

Comme nous ne pouvions songer à isoler le corps cristallisé à l'état de pureté, étant donnée la faible quantité dont nous disposions, nous avons soumis directement chacun des deux extraits, dont ils constituaient d'ailleurs la presque totalité, à un certain nombre d'essais, dont nous donnons les résultats principaux.

Les extraits dissous dans l'eau ont fourni des solutions légèrement lévogyres, réduisant peu ou pas la liqueur cupro-sodique; les solutions traitées à  $100^{\circ}$  par l'acide sulfurique dilué à 2 pour 100, sont devenues dextrogyres et très fortement réductrices; par concentration, après neutralisation avec du carbonate de calcium, un des essais a laissé un résidu qui a cristallisé abondamment sur amorce de *galactose*; les cristaux examinés au microscope présentaient la forme, autrefois décrite par Bourquelot, que présente habituellement ce sucre lorsqu'il cristallise dans une mélasse épaisse. Soumises à l'action de l'émulsine, les solutions d'extraits sont devenues fortement réductrices.

Tous ces résultats nous semblent ne laisser place à aucun doute, relati-



vement à la formation d'éthylgalactoside- $\beta$ , par synthèse biochimique, au moyen du képhir. Si l'obtention biochimique de ce dernier composé, à l'état pur, pour être poursuivie avec plus de facilité d'exécution, nécessite de préférence l'emploi de l'émulsine des amandes, le fait précédent n'en conserve pas moins toute son importance théorique. En effet, le képhir ne renfermant pas d'émulsine proprement dite, mais de la lactase, on est bien ainsi amené à rapporter à ce dernier ferment l'action synthétisante, productrice d'éthylgalactoside- $\beta$ , constatée avec l'émulsine des amandes, et les recherches présentes tendent à montrer une fois de plus la généralité des processus synthétiques, qui peuvent être effectués par les divers ferments solubles.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation d'humus et de combustibles minéraux sans intervention de l'oxygène atmosphérique, des microorganismes, des hautes températures, ou des fortes pressions.* Note de M. L.-C. MAILLARD, présentée par M. Armand Gautier.

J'ai signalé <sup>(1)</sup> une réaction remarquable par sa facilité et sa généralité, dans laquelle les sucres se combinent aux acides aminés qui perdent leur molécule  $\text{CO}^2$  tandis que le sucre subit une déshydratation avancée. Par leurs propriétés extérieures, les substances brunes ainsi formées ressemblent à celles qui prennent naissance dans la caramélisation des sucres ; mais dans mes expériences les produits déshydratés se forment à température beaucoup plus basse et retiennent en combinaison tout l'azote. Les teneurs en azote (4,35 pour 100, 4,86 pour 100, 5,48 pour 100, 6,00 pour 100) que j'ai trouvées dans diverses fractions sont du même ordre que celles que l'on

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 154, p. 66, 8 janvier 1912. — Depuis lors j'ai eu connaissance d'une antériorité partielle, à laquelle je tiens à rendre un juste hommage. A. R. Ling (*Journal of the Institute of Brewing*, t. XIV, 1908, p. 514) attribue à la réaction des acides aminés sur les sucres la coloration que prend le malt à la fin du touraillage ; il a même reproduit cette coloration par le glucose et l'asparagine. A. R. Ling s'est d'ailleurs borné à cette simple indication qualitative : il n'a signalé ni le dégagement de  $\text{CO}^2$ , ni la déshydratation du sucre, ni la présence de l'azote dans les produits, ni l'identité de ceux-ci avec les matières humiques et mélanoïdiques. Il semble que son attention se soit limitée à l'industrie du maltage, car je n'ai pas vu jusqu'ici, dans les Recueils de Chimie pure, la description du phénomène que j'ai retrouvé dans toute sa généralité et dont l'étude quantitative m'a fourni des conséquences de portée très étendue.

rencontre dans certaines matières humiques extraites du sol et dans des produits mélanoidiques; aussi ai-je conclu à la relation étroite de ces substances.

La réaction n'intéresse pas seulement les phénomènes secondaires qui accompagnent la décomposition des protéiques et des tissus, mais aussi toutes les industries (sucrierie, fabrication du pain d'épice, de la bière, etc.) qui, exploitant des matériaux d'origine biologique, sont amenées à mettre en présence des sucres et des acides aminés (ou les substances amylacées et protéiques capables de leur donner naissance).

De plus, elle nous amène à modifier peut-être certaines conceptions usuelles en Chimie appliquée à l'Agronomie et à la Géologie. J'ai signalé déjà que, même en présence d'oxygène pur, le mélange en réaction n'absorbe que de très petites quantités de ce gaz, tout en dégageant abondamment  $\text{CO}^2$ . Depuis lors j'ai multiplié les expériences, et de nombreux contrôles m'ont prouvé que la réaction se poursuit normalement en atmosphère d'azote pur, d'hydrogène pur, ou en l'absence de toute atmosphère : *l'oxydation n'intervient en aucune façon dans la production de  $\text{CO}^2$  et des matières humiques.*

Or il semble qu'on admette assez volontiers, en Chimie agricole, l'intervention, dans la formation des matières humiques, d'une oxydation directe ou provoquée par les microorganismes. Mes expériences prouvent que l'oxydation n'intervient pas; elles montrent de plus que le rôle des organismes pourrait se borner à l'hydrolyse des protéiques et des polysaccharides en aminoacides et sucres : leur intervention perd même tout caractère de nécessité si l'on admet la réalité des phénomènes d'autolyse.

De même, lorsqu'on reprendra l'étude du dégagement de  $\text{CO}^2$  par les terres arables, il sera utile de rechercher la part éventuelle de  $\text{CO}^2$  produit sans oxydation et par simple scission des carboxyles qui peuvent exister dans la terre. Ma réaction explique peut-être pourquoi l'on a vu, dans certaines circonstances,  $\text{CO}^2$  produit surpasser de beaucoup l'oxygène préexistant. D'autre part cette réaction s'amorce à des températures très inférieures à  $100^\circ$  et telles qu'en peut produire l'insolation d'une belle journée, puis elle se continue même à  $0^\circ$ , surtout si on lui fournit un peu d'eau, bien que la déshydratation y joue un rôle capital. *Elle suffit donc à expliquer, à elle seule, la formation naturelle de l'humus.*

La genèse des combustibles minéraux peut aussi relever, dans une certaine mesure, de cette réaction. Sans prétendre fabriquer de la houille véritable, j'ai obtenu des substances d'un noir de jais, très riches en carbone,

contenant de l'azote, remarquables par leur résistance aux réactifs, même à la potasse bouillante. Il ne m'appartient pas d'examiner ici les diverses théories de la formation des combustibles minéraux; mais il me semble qu'elles pourront désormais examiner avec profit la réaction si générale et si facile des acides aminés sur les sucres. *Or celle-ci n'exige ni l'enfouissement, ni l'intervention des microorganismes, ni les hautes températures, ni les fortes pressions.*

PHYSIOLOGIE. — *Sur la fixation temporaire et le mode d'élimination du manganèse chez le lapin.* Note de MM. **GABRIEL BERTRAND** et **F. MEDIGRECEANU**, présentée par M. Roux.

Nous avons montré, par de nombreuses déterminations analytiques, que le manganèse est un élément normal du sang et des organes des animaux supérieurs, qu'il se rencontre même, sans exception, dans le corps de tous les représentants de l'échelle zoologique <sup>(1)</sup>.

Cette diffusion, rapprochée d'autres faits et de certaines considérations théoriques, nous a conduits à admettre, au moins d'une manière provisoire, que le manganèse est chez les animaux, comme chez les plantes, un élément indispensable au fonctionnement des cellules.

Mais l'action du manganèse ne se borne là qu'aux doses extraordinairement petites auxquelles on le rencontre d'habitude. Si l'on exagère beaucoup, par des injections sous-cutanées d'un sel soluble de manganèse, la teneur en métal de l'organisme, on provoque, comme dans les cas de l'arsenic, du fer ou même du potassium, des troubles graves pouvant aller très vite jusqu'à la mort <sup>(2)</sup>.

Nous avons pu étudier, en graduant les doses de sel de manganèse injectées, de façon à obtenir des survies plus ou moins longues, non seulement la façon dont le métal se fixe sur les tissus dans cette circonstance artificielle, voisine de l'usage thérapeutique, mais surtout, ce qu'il était difficile de faire à l'état normal, son mode d'élimination.

Après quelques essais préliminaires, nous avons opéré sur quatre lapins. Chacun d'eux a reçu sous la peau du flanc plusieurs injections de sulfate de manganèse pur,

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 941 et 1450, et t. 155, p. 82. Aussi, pour les détails, *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. XI, 1912.

<sup>(2)</sup> Voir particulièrement, à ce sujet, les expériences de Kobert (*Archiv f. exp. Pathol.*, t. XVI, 1883, p. 361).



séparées l'une de l'autre par un intervalle de 24 heures. Chaque injection, faite aseptiquement, correspondait :

	Manganèse par kilogramme.
Pour le lapin n° 1 (pesant 2180 <sup>g</sup> ).....	<sup>g</sup> 0,0025
Pour le lapin n° 2 (pesant 2900 <sup>g</sup> ).....	0,005
Pour le lapin n° 3 (pesant 2580 <sup>g</sup> ).....	0,010
Pour le lapin n° 4 (pesant 2380 <sup>g</sup> ).....	0,020

Il n'y a pas eu de trouble immédiat ni, dans la suite, formation d'aucun abcès aux points inoculés.

Le premier des lapins a supporté assez bien les injections pour qu'on ait pu continuer celles-ci pendant 22 jours. A ce moment, il avait reçu la quantité totale de 0<sup>g</sup>,113 de manganèse et son poids était tombé à 2020<sup>g</sup>. On l'a conservé encore 30 jours, pendant lesquels il a repris et même légèrement dépassé (2185<sup>g</sup>) son poids primitif, puis on l'a sacrifié pour les analyses. Les autres lapins n'ont reçu chacun que trois injections. Ils ont succombé peu après avec une perte considérable de poids :

Le n° 2 (survie après la dernière injection :	24 heures)	ne pesant plus que	2470g;
Le n° 3 (	40 heures)	»	2140g;
Le n° 4 (	12 heures)	»	2165g.

Nous avons, avec toutes les précautions antérieurement décrites, séparé et analysé séparément le sang et les principaux organes : estomac, intestin, foie, vésicule biliaire et bile, reins, poumons, muscles, cœur, encéphale et moelle épinière.

Nous avons trouvé que le sang et tous les organes des animaux soumis au traitement renfermaient des quantités excessives de manganèse. Ainsi, en ramenant à 100<sup>g</sup> de substances fraîches les proportions de métal dosées, nous avons obtenu le Tableau suivant :

Organes.	Lapin n° 1.	Lapin n° 2.	Lapin n° 3.	Lapin n° 4.	Lapin normal.
	mg	mg	mg	mg	mg
Estomac.....	0,062	0,851	0,068	0,793	0,060
Intestin.....	0,070	0,544	0,631	0,465	0,037
Foie.....	0,204	9,495	14,164	10,559	0,285
Vésicule biliaire...	0,500	1,330	0,727	non dosée	<0,100
Reins.....	0,141	0,747	1,040	0,795	0,092
Poumons.....	<0,050	0,583	0,096	0,246	0,010
Muscles.....	0,008	0,035	0,025	0,054	<0,005
Cœur.....	<0,100	0,333	0,111	0,185	0,021
Encéphale et moelle.	<0,035	0,068	0,075	0,080	0,009
Sang.....	indosable	0,025	indosable	indosable	indosable

On observera, en comparant les chiffres de ce Tableau, que les organes des lapins intoxiqués se rangent à peu près dans le même ordre que ceux

des lapins normaux sous le rapport de la richesse en métal. L'exception la plus remarquable à cette règle est celle de la vésicule biliaire qui, dans l'intoxication, est très riche en manganèse, alors qu'à l'état normal elle renferme très peu de cet élément. L'aptitude du tissu nerveux à fixer le manganèse est également digne d'attirer l'attention.

Au point de vue de l'élimination, on peut dire que l'organisme des lapins soumis au traitement manganésé se débarrasse assez rapidement de l'excès du métal qui l'imprègne. Ce fait est déjà appréciable quand on examine la proportion de manganèse contenue dans les organes des lapins n<sup>os</sup> 2, 3 et 4, en tenant compte à la fois des doses injectées et des temps de survie après la dernière injection, mais il ressort surtout des chiffres trouvés avec le lapin n<sup>o</sup> 1 qui, 30 jours après la fin du traitement, avait éliminé presque tout le métal artificiellement introduit.

L'élimination a lieu principalement par la muqueuse du tube digestif et par la bile, comme on peut aisément s'en rendre compte par les chiffres du Tableau, mais, comme le démontre, d'une manière plus directe, l'analyse des matières fécales. On trouve, en effet, beaucoup de manganèse dans ces matières pendant la période des injections sous-cutanées et quelque temps encore après.

Ainsi, en opérant sur un lapin de 2500<sup>g</sup> nourri avec des betteraves et du pain mouillé et intoxiqué à raison de 0<sup>g</sup>,005 de manganèse par kilogramme et par jour, il y avait : 1<sup>o</sup> avant l'intoxication, dans une quantité de matières fécales contenant 0<sup>g</sup>,431 d'azote, 1<sup>mg</sup>,250 de manganèse, et, 2<sup>o</sup> pendant la période d'intoxication, dans une quantité de matières fécales contenant 0<sup>g</sup>,801 d'azote, 5<sup>mg</sup> de métal.

L'urine joue aussi un rôle dans l'élimination du manganèse, mais beaucoup moins important que celui du tube digestif. Tandis que l'urine d'un jour du lapin dont nous donnons l'analyse des matières fécales contenait, avant l'intoxication : azote total, 0<sup>g</sup>,900 et manganèse, 0<sup>mg</sup>,005, elle fournissait, dans la journée qui précédait la mort : azote total, 2<sup>g</sup>,500 et manganèse, seulement 0<sup>mg</sup>,060.

En résumé, le manganèse introduit sous la peau du lapin est rapidement diffusé dans l'organisme. Tous les tissus, y compris le tissu nerveux, s'en imprègnent temporairement. L'élimination est facile; elle a lieu surtout par le foie et la bile et par la muqueuse du tube digestif; estomac et intestin réunis; une petite proportion du métal passe aussi à travers les reins et se déverse dans l'urine.

A l'état normal, il est bien probable, d'après les déterminations quanti-

tatives que nous avons publiées antérieurement, que les mêmes modes de fixation temporaire et d'élimination ont lieu chez les animaux pour les petites quantités de manganèse qui s'introduisent par les aliments.

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelle méthode de dosage du glycogène dans le foie.*

Note de M. H. BIERRY et M<sup>me</sup> Z. GRUZEWSKA, présentée par M. Dastre.

Le nombre considérable des travaux, entrepris en vue de l'élaboration d'une méthode précise de dosage du glycogène, témoigne de l'importance de la question.

Pflüger a fait une critique magistrale des procédés en usage, et il a lui-même établi une méthode qui, à juste titre, est considérée comme la meilleure.

Cette méthode consiste à solubiliser d'abord dans la potasse à 60 pour 100 les tissus à analyser; à précipiter dans la liqueur alcaline le glycogène par l'alcool; à recueillir ensuite ce glycogène qu'on transforme enfin en glucose après chauffage au bain-marie bouillant en présence de HCl. Cette méthode a l'inconvénient d'exiger un temps très long, et d'être assez délicate à manier.

Nous nous sommes proposé de rechercher un procédé rapide qui permit de doser avec exactitude le glycogène dans le foie. La technique à laquelle nous nous sommes arrêtés comprend trois temps : 1° le foie est solubilisé dans la potasse à 35 pour 100 et porté à l'autoclave à 120° pendant 30 minutes; 2° après refroidissement, la liqueur potassique est neutralisée, puis additionnée de HCl et portée pendant 30 minutes à 120°; 3° on procède au dosage du glucose par la méthode Gab. Bertrand après avoir, dans la liqueur neutralisée, précipité les protéiques par le nitrate mercurique.

Le traitement préalable par la potasse répond à un double but : c'est d'abord de solubiliser parfaitement les tissus employés, sans quoi le reste de l'opération serait illusoire, puis de détruire, tout en respectant le glycogène, les matières réductrices ou susceptibles de le devenir après hydrolyse acide. On se débarrasse ainsi, comme nous nous en sommes assurés par des nombreuses expériences, des dextrines, du glucose, du maltose, des substances comme les jécorines de Drechsel et de P. Mayer, et des composés glycuromiques dont Embden fait du foie le lieu d'élection. Le sucre combiné susceptible d'être apporté par le sang est également détruit dans ces conditions (Bierry et Fandard).



La méthode que nous proposons est exacte, rapide et permet les dosages en séries; elle a de plus le grand avantage de n'exiger que 10<sup>g</sup> ou 25<sup>g</sup> de tissu pour l'analyse. Également, l'hydrolyse du glycogène à 120° est obtenue beaucoup plus rapidement qu'au bain-marie.

*Mode opératoire.* — Le foie est prélevé sur l'animal avec les précautions ordinaires. On le broie rapidement et l'on en prend 25<sup>g</sup> qu'on mélange dans un ballon avec 25<sup>cm³</sup> de solution de potasse à 35 pour 100. On chauffe le ballon au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution complète du tissu. Le mélange est alors porté à l'autoclave à 120° pendant 30 minutes. Ensuite, la liqueur, refroidie et neutralisée au tournesol par HCl, est additionnée de 5<sup>cm³</sup> de la solution d'acide chlorhydrique ( $D=1,18$ ) et amenée à 100<sup>cm³</sup>. Pour la seconde fois la liqueur ainsi préparée est chauffée pendant 30 minutes à 120°. Après refroidissement, la liqueur acide est versée du ballon, ainsi que l'eau distillée (60<sup>cm³</sup> environ) ayant servi aux lavages de ce dernier, dans un verre à pied. On neutralise avec de la soude et l'on se débarrasse des albuminoïdes par le nitrate mercurique qu'on ajoute peu à peu et en agitant jusqu'à cessation de précipité (pour 25<sup>g</sup> de foie normal, il faut environ 70<sup>cm³</sup> de réactif mercurique). Enfin la liqueur neutralisée est introduite dans un ballon jaugé et amenée avec les eaux de lavage à 300<sup>cm³</sup>. On filtre; le filtrat est additionné de poudre de zinc. Après un contact de quelques heures avec le zinc, on obtient un liquide limpide et incolore dont on prélève, suivant la richesse en glucose, 5<sup>cm³</sup>, 10<sup>cm³</sup> ou 20<sup>cm³</sup> pour le dosage au Gab. Bertrand. Le poids du glucose trouvé dans 10<sup>cm³</sup>, par exemple, multiplié par 30 donne le poids du glucose contenu dans les 300<sup>cm³</sup> et, par conséquent, le poids de glucose correspondant à 25<sup>g</sup> de foie. On procède donc ici comme pour le dosage du sucre de sang (Bierry et Portier). Le poids de glycogène se déduit du poids de glucose trouvé qu'on multiplie par le coefficient 0,927 (Nerking et Gruzewska).

Le poids de glycogène obtenu par cette méthode est toujours supérieur à celui du glycogène obtenu par la méthode de Pflüger employée parallèlement. Les chiffres diffèrent d'autant plus que le tissu hépatique employé est plus pauvre en glycogène, il semble d'après nos expériences que, dans le cas de tissus peu riches en glycogène, la précipitation de ce dernier par l'alcool en présence des alcalis-albumines est imparfaite.

Expé- riences.	Tissu employé.	Méthode de Pflüger.		Nouvelle méthode.	
		Poids du foie analysé en grammes.	Glycogène en glucose et en pour 100 du foie frais.	Poids du foie analysé en grammes.	Glycogène en glucose et en pour 100 du foie frais.
1.	Foie de chien . . . .	25	0,35	25	0,39
	» . . . .	50	0,34	10	0,38
2.	Foie de cheval . . .	25	0,18	25	0,26
	» . . . .	—	—	25	0,27
3.	Foie de chien . . . .	50	0,15	25	0,36
	» . . . .	—	—	25	0,36
4.	Foie de chien . . . .	25	1,40	25	1,80

On peut nous objecter qu'on obtient, non seulement les corps réducteurs qui proviennent de l'hydrolyse du glycogène, mais aussi de l'hydrolyse des matières albuminoïdes et, en particulier, des nucléoprotéides. Les travaux de Wohlgemuth et de Neuberg ont, en effet, montré que les nucléoprotéides hépathiques étaient susceptibles de donner du *l*-xylose. Dans des expériences faites avec des nucléoprotéides extraits du foie de chien, nous avons trouvé des chiffres voisins de ceux indiqués par ces deux auteurs, mais, dans les conditions où nous opérons, les nucléoprotéides se détruisent en partie, et la quantité de *l*-xylose correspondant à 25<sup>g</sup> de foie, est inférieure à 0<sup>gr</sup>,006, chiffre qui ne peut pas apporter de changement sensible au dosage.

Dans d'autres expériences, nous avons débarrassé le foie de son glycogène *in vitro*, et nous l'avons soumis à l'hydrolyse dans des conditions précédemment indiquées. Ici encore, l'étude des produits d'hydrolyse, complétée par l'étude des combinaisons hydraziniques, nous a montré que ces substances n'apportent pas de perturbation au procédé de dosage que nous proposons.

PHYSIOLOGIE. — *Expérience réalisant le mécanisme du passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus et des respirations placentaire et tissulaire.*

Note de M. MAURICE NICLOUX, présentée par M. Dastre.

Le passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus, que j'ai étudié expérimentalement il y a une dizaine d'années et dont j'ai suivi les modalités dans différentes conditions déterminées de l'empoisonnement maternel, est des plus intéressant à analyser au point de vue du mécanisme même qui y préside. En effet, autant on conçoit bien le passage de substances solubles, rapidement diffusibles, telles que l'alcool, l'urée, les solutions de certains sels métalliques, etc., autant le passage de l'oxyde de carbone paraît *a priori* imprévu, et cela pour les raisons suivantes : de chaque côté de la paroi intermédiaire à la mère et au fœtus, constituée par le placenta, se trouve, d'une part la circulation maternelle avec ses globules chargés d'oxyde de carbone, d'autre part, *et complètement indépendant*, le sang fœtal avec ses globules indemnes. Étant donné aussi ce que nous savons de l'affinité considérable de l'oxyde de carbone pour les globules, il est difficile de comprendre *pourquoi* et *comment*, l'oxyde de carbone quitte le sang maternel pour aller se fixer sur le sang fœtal, tant et si bien que si

le temps est suffisant, l'équilibre peut s'établir et le sang fœtal renfermer autant d'oxyde de carbone que le sang maternel.

Ce que nous savons de la dissociation de l'hémoglobine oxygénée ou oxycarbonée permet cependant de concevoir aisément ce passage et voici l'hypothèse que j'ai émise <sup>(1)</sup> :

« Quand on empoisonne un animal par l'oxyde de carbone, le sang se charge de gaz toxique. Toutefois, les globules ne sont pas seuls à fixer l'oxyde de carbone, une quantité extrêmement petite, mais réelle, est dissoute dans le plasma. Ceci posé, on peut admettre que cette solution traverse l'épithélium des villosités et qu'elle arrive dans le plasma du sang fœtal contenu dans les capillaires des villosités. Mais, de ce côté, les globules fœtaux, indemnes d'oxyde de carbone et avides de ce gaz par leur hémoglobine, en débarrassent le plasma ; un instant après, le même phénomène se reproduit, et il n'a d'ailleurs aucune raison pour s'arrêter, si ce n'est au moment où le sang fœtal contient autant d'oxyde de carbone que le sang maternel, ce que justement l'expérience vérifie. »

En fait, il ne peut en être autrement, et le passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus n'est que la reproduction d'un phénomène de respiration placentaire et, d'une façon générale, d'un phénomène de respiration tissulaire : l'oxygène passe de la mère au fœtus, l'oxygène passe des globules aux éléments anatomiques par un intermédiaire indispensable, le plasma, qui transporte ainsi l'oxygène des globules [jouant le rôle de réservoir <sup>(2)</sup>] pour ce gaz] vers les tissus où il sera utilisé.

Quoique ce mécanisme soit le seul possible, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'en donner, une fois pour toutes, la démonstration expérimentale et c'est le but de l'expérience que voici :

Dans un grand récipient en verre de forme elliptique, on introduit 8<sup>l</sup> à 10<sup>l</sup> d'eau distillée ou salée à 7 pour 1000 ; on place au sein de cette eau un cœcum de bœuf, parfaitement indemne de la moindre solution de continuité, renfermant 1<sup>l</sup> à 1<sup>l</sup> et demi de sang de bœuf oxycarboné, puis un poisson, carpe ou tanche. L'eau qui entoure l'animal est absolument incolore et limpide. Après un certain temps, j'ai choisi 2 heures, on sacrifie l'animal, on recueille son sang, on en extrait les gaz et l'on y recherche par les procédés que j'ai fait connaître l'oxyde de carbone. Or on constate que l'animal est intoxiqué et que son sang renferme une proportion relativement notable d'oxyde de carbone.

---

(1) MAURICE NICLOUX, *Étude d'ensemble sur le passage des substances chimiques de la mère au fœtus. Mécanisme de ce passage* (L'Obstétrique, nouvelle série, t. II, 1909, p. 840-865).

(2) Voir E. LANBLING, *Précis de Biochimie*, p. 262 et suivantes, où cet auteur a magistralement exposé le rôle de « ce réservoir en oxygène combiné que représentent les globules ».



Cette expérience, dont le résultat est si démonstratif est le schéma :

1° Du passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus et de la respiration placentaire;

2° De la respiration tissulaire.

En effet, dans le premier cas, si nous tenons pour le sang maternel oxycarboné, la source d'oxyde de carbone constituée par le sang de bouf placé dans le cœcum, nous voyons dans la paroi du cœcum la représentation de l'épithélium des villosités et dans le sang du poisson celle du sang fœtal. Ce qui vient d'être dit pour l'oxyde de carbone est vrai pour l'oxygène et c'est alors de la respiration placentaire dont il s'agit.

L'expérience décrite est aussi la représentation de la respiration tissulaire. De même, en effet, qu'un (1) épithélium sépare les globules sanguins, chargés d'oxygène, de l'élément cellulaire où cet oxygène doit être utilisé, de même nous avons une paroi, le cœcum, qui sépare les globules chargés d'oxyde de carbone de l'endroit où ce gaz sera fixé : sang du poisson. L'intermédiaire, ce ne peut être évidemment, et de toute nécessité, que le liquide qui baigne ces globules et il n'est autre que la dissolution du gaz dans le plasma et l'eau distillée ou salée à 7 pour 1000. Dès qu'une certaine quantité d'oxyde de carbone, et ce raisonnement serait naturellement vrai pour l'oxygène, contenue dans la dissolution, disparaît du fait de son absorption par le sang du poisson, la proportion d'oxyde de carbone tend à diminuer dans le plasma qui entoure les globules et ceux-ci en cèdent à celui-là; dès lors un nouvel équilibre s'établit, il y a de nouveau passage, puis absorption, et le phénomène se poursuit ainsi indéfiniment.

*Conclusion.* — L'expérience qui vient d'être décrite reproduit le mécanisme du *passage* de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus et des respirations *placentaire* et *tissulaire*; elle démontre d'une façon rigoureuse que le *plasma seul* est le convoyeur, le *vecteur* : de l'oxyde de carbone dans l'empoisonnement fœtal par le sang oxycarboné maternel, de l'oxygène dans les phénomènes respiratoires.

Aussi bien ce mécanisme ne pouvait-il faire aucun doute et était-il admis par tous les physiologistes, mais j'ai pensé que l'expérience, qui en est une si convaincante image, méritait d'être rapportée (2).

---

(1) Quelquefois plusieurs, le raisonnement n'en reste pas moins le même.

(2) On trouvera dans un Mémoire d'ensemble, qui paraîtra dans le Volume jubilaire offert au professeur Ch. Richet, et dans les *Archives mensuelles d'Obstétrique et de Gynécologie*, le détail de l'expérience, ainsi que d'un certain nombre d'autres qui la complètent; on y trouvera aussi la bibliographie.

GÉOLOGIE. — *Le Westphalien moyen dans la zone axiale alpine.*

Note de M. CH. PUSSENOT, présentée par M. R. Zeiller.

La zone axiale alpine s'étend du Col des Ayes, près de Briançon, à travers la Maurienne et la Tarentaise, jusqu'à Aproz en Valais. A part un ou deux lambeaux d'assises mésozoïques, elle est constituée par des grès à anthracite que l'érosion a entaillés plus ou moins profondément, suivant les points considérés, sans cependant atteindre leur substratum qui, de ce fait, nous demeure inconnu. Les auteurs placent ces grès dans le Stéphanien, généralement à sa base et sur l'horizon des couches de Rive-de-Gier, mais ils font remarquer en même temps que des espèces spéciales au Westphalien s'y rencontrent, notamment aux Gardioles, où ils ont été rapportés par un certain nombre de géologues au niveau le plus élevé de cet étage. Nous allons montrer que cette classification doit être désormais abandonnée pour les parties de la zone situées dans le Briançonnais, en Maurienne sur la rive gauche de l'Arc, et en Tarentaise au Col du Petit-Saint-Bernard.

*Briançonnais.* — On peut voir entre la Durance et Notre-Dame-des-Neiges un remarquable affleurement de grès à anthracite. Les assises dont il est formé se divisent en deux groupes. L'un, d'une épaisseur de 100<sup>m</sup> environ, comprend les plus élevées d'entre elles et n'a fourni jusqu'à présent aucune espèce caractéristique de niveau. Bien que les alluvions glaciaires le recouvrent à sa partie supérieure et masquent les couches jusqu'à la moitié de la hauteur des quartzites du Trias, il est certain qu'il est surmonté par le Permien (Verrucano) comme cela se voit un peu plus au Nord. Le second groupe, puissant de 400<sup>m</sup>, est constitué par les autres assises. Douze gisements d'empreintes végétales, que nous numérotons dans cette Note du plus élevé au plus bas, et situés savoir : 1, 2, 3, 4 aux environs de Puy-Richard; 5, 7 à la Combarine; 6, 8, 9 aux environs de la Sagnette; 10, 11 à l'entrée du ravin du Rif-Clanet; 12 à la Tour, s'y trouvent intercalés à intervalles à peu près égaux.

Plus au nord, près de la Salle, se trouvent les mines des Gardioles, qui sont avec 12 le point fossilifère le plus bas que nous ayons observé.

Également dans la même direction, non loin de Monétier-les-Bains, à Puy-du-Cros, à Puy-Chevalier, au Col du Perrou près de l'Aiguillette et au Col de la Ponsonnière, les grès, renversés sur le Permien, renferment des gisements de fossiles distants de cet étage respectivement de 30<sup>m</sup>, 150<sup>m</sup>, 90<sup>m</sup> et 130<sup>m</sup>. Ils appartiennent avec lui au flanc inverse de l'anticlinal de la Ponsonnière.

Dans le flanc normal de ce pli, les restes végétaux sont assez fréquents au pied du Pic de la Moulinière et au Col du Chardonnet. L'intervalle entre les couches qui les renferment et le Permien est voisin de 100<sup>m</sup>.

Enfin, on peut encore voir un niveau fossilifère très près des assises permienes du Grand Aréa, sur le versant du Col de Buffère.

*Maurienne.* — L'anticlinal de la Ponsonnière s'enfonce près du lac des Cerces sous des terrains plus récents et réapparaît à Bonnenuit. Son flanc normal comprend la même série de couches qu'au Chardonnet et renferme à Chexlu un gisement de végétaux placé dans les mêmes conditions stratigraphiques que les précédents.

*Tarentaise.* — La partie des grès à anthracite qui repose, en contact anormal, sur le Trias gypseux entre Bourg-Saint-Maurice et la Thuille (Italie), nous a fourni au Col du Petit-Saint-Bernard, en face d'un pont situé à 100<sup>m</sup> en aval du chalet français, des empreintes végétales analogues à celles du Briançonnais.

Les espèces récoltées par nous dans ces trois régions ont été soumises à M. R. Zeiller, qui a bien voulu les déterminer. Nous allons en donner une liste générale en mentionnant pour chacune d'elles le numéro, ou, en abrégé, le nom (1) du gisement d'où elles proviennent.

*Sphenopteris obtusiloba* Brongt (1); *Sph. cf. obtusiloba* (5); *Sph. trifoliolata* Brongt (5, P. Ch.); *Sph. macilenta* L. et H. (2, 5); *Sph. cf. grypophylla* Göpp., cf. *coralloides* Gutb. (2, 11, C. Po., P. S. B.); *Sph. Essinghi* Andræ (1, 4, 10, 11, 12, G., P. Cr., C. B., C. C., C. Pe., C. Po.); *Sph. quadridactylites* Gutb. (4, 7, 8, 11, 12, G., C. B., C. C., P. Cr., P. S. B.); *Sph. Frenzli* Stur (12); *Crossothea Schatzlarensis* Stur (1, 2, C. Pe., C. C.); *Diplotmema Schatzlarensense* Stur (1, 2, 5, 10, 11, C. Pe., C. C., P. S. B.); *Mariopteris latifolia* Brongt (1, 2, 5, 10, 12, P. Ch., C. Pe., C. C.); *Mar. acuta* Brongt (2, C. Pe.); *Pecopteris plumosa* Artis (1, 2, 8, 10, 12, C. Pe., C. C.); *Pec. cf. Schwerini* Stur (12); *Pec. pennæformis* Brongt (3, 10); *Alethopteris decurrens* Artis (1, C. C.); *Nevropteris Schlehani* Stur (2, 4, 5, P. Cr., P. Ch., C. Pe., C. C., C. Po., P. S. B.); *Nevr. gigantea* Sternb. (5, 6, 7, 10, P. Cr., P. Ch., P. S. B.).

*Calamites Suckowi* Brongt (tous les gisements); *Cal. undulatus* Sternb. (C. C.); *Cal. ramosus* Artis (9, 11); *Calamophyllites* sp. (C. C.); *Calamostachys* sp. (P. S. B.); *Asterophyllites equisetiformis* Schl. (P. S. B.); *Ast. grandis* Sternb. (2, 4, 5, 8, 11, 12, G., P. Ch., C. Pe., C. C.); *Phyllothea Rallii* Zeiller (2, 9, 11, P. S. B.).

*Sphenophyllum cf. myriophyllum* Crépin (8).

*Lepidodendron lycopodioides* Sternb. (1, 5, 8, G., C. C., P. S. B.); *Lep. cf. lycopodioides* (1, 5, G., P. Cr., P. S. B.); *Lepidodendron* sp. (tous les gisements); *Lepidophloios laricinus* Sternb. (2, 5, 7, G., P. Cr., P. Ch., C. Pe., C. C., P. S. B.); *Lepidophyllum lanceolatum* L. et H. (tous les gisements); *Sigillaria (Rhytidolepis)* sp. (5, 7, 11, C. C.); *Sig. cf. mamillaris* Brongt (7, G.); *Sig. cf. spinulosa* Germ. (8, 12, G.); *Sig. (Clathraria)* sp. (tous les gisements); *Sig. cf. ornata* Brongt (G.); *Sig. cf. reticulata* Lesq. (C. C.); *Stigmaria ficoides* Sternb. (tous les gisements).

---

(1) C. B., col de Buffère; C. C., col du Chardonnet; C. Pe., col du Perrou; C. Po., col de la Ponsonnière; G., les Gardioles; P. Ch., Puy Chevalier; P. Cr., Puy du Cros; P. S. B., Petit Saint-Bernard.



Cet ensemble d'espèces, parmi lesquelles se place au premier rang le *Nevropteris Schlehani*, cantonné uniquement dans des gisements voisins pour la plupart du Permien (2, 4, 5, Puy-du-Cros, etc.), permet de rapporter avec une certitude absolue les grès qu'il caractérise à la zone moyenne du Westphalien (1). Comme il ne renferme, en dehors du *Sphenopteris trifoliolata*, du *Sph. obtusiloba*, du *Sphenophyllum* cf. *myriophyllum*, aucune des autres espèces qui délimitent par leur abondance ou leur spécialité les trois horizons de cette zone, sa position dans celle-ci demeure incertaine. Cependant, le *Sphenopt. Frenzi* et le *Crossothea Schatzlarensis* qui se montrent, le premier dans 42 où il est commun, le second à Puy-Richard dans 1 et 2, au col du Perrou et au col du Chardonnet où il est également commun, tendent, à raison de leur présence dans les régions les plus basses du Westphalien inférieur du bassin d'Héracée, à faire placer cet ensemble vers la base de la zone. Il en est de même du *Phyllothea Rallii* dont on peut recueillir de nombreux exemplaires dans 11 et 9 et admettre la disparition dans 2 où il est extrêmement rare, et qui caractérise à Coslou, dans le même bassin, des couches dont l'âge westphalien inférieur n'est pas douteux. Mais le sens de ces indications est contre-balancé par les Sigillaires du groupe du *Sig. Brardi* répandues dans toutes les couches explorées, car cette espèce avec ses diverses formes ne se rencontre pas habituellement dans cette zone, sauf en Angleterre, où Kidston l'a observée au sommet des *middle Coal-measures*; de sorte qu'on est finalement conduit à placer les grès à anthracite à un niveau intermédiaire entre l'horizon supérieur et l'horizon moyen du Westphalien moyen, mais empiétant sur chacun d'eux. Il est possible que par la suite la découverte d'autres documents paléobotaniques modifie cette attribution, mais ce sera sans doute dans une faible mesure.

Si, à ce qui précède, nous ajoutons que nous avons reconnu le long du sentier qui conduit au Pas de la Tempête, près de Névache, à 45 minutes de la crête, *Sphenopt. Essinghi*, *Mariopt. latifolia*, *Sphenophyllum cuneifolium*, nous aurons le droit de ranger au niveau précédent les grès à anthracite de la vallée de la Clarée et des environs du Mont Thabor.

En résumé, les grès à anthracite de la zone axiale alpine situés entre Bourg-Saint-Maurice en Tarentaise et la Thuille en Italie au contact immédiat du

---

(1) ZEILLER (R.), *Flore fossile du bassin houiller de Valenciennes; Sur les subdivisions du Westphalien du Nord de la France d'après les caractères de la flore* (Bull. Soc. géol. Fr., t. XXII, p. 483); *Étude sur la flore fossile du bassin houiller d'Héracée (Asie-Mineure)* (Mém. Soc. géol. Fr. : Paléont., t. VIII-IX, Mém. n° 21).

*Trias gypseux, en Maurienne sur la rive gauche de l'Arc, et dans le Briançonnais n'appartiennent ni au Stéphaniens inférieur, ni, pour une faible part, au Westphalien supérieur, comme on l'avait admis jusqu'ici, mais se placent à un niveau compris approximativement entre les milieux des horizons supérieur et moyen du Westphalien moyen.*

Des assises qu'on attribue au Permien (Verrucano) leur succèdent sur les points où la série des terrains est normale.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur un cas de foudre globulaire.*

Note de M. G. GOURÉ DE VILLEMONTÉE, présentée par M. J. Violle.

Le 2 décembre 1912 à 1<sup>h</sup>, après une matinée pluvieuse suivie d'une longue éclaircie, le ciel se couvrait de nuages au nord de Tissey, village à 8<sup>km</sup> de Tonnerre (Yonne); bientôt un orage, avec roulements de tonnerre et éclairs, éclatait au-dessus de Tissey, une pluie assez abondante mouillait le sol; puis l'orage paraissait se calmer.

Une demi-heure environ après le dernier roulement de tonnerre, le vent avait cessé, le ciel était uniformément couvert, la pluie continuait, lorsque, tout à coup un bruit de tonnerre, sourd, retentit, et, immédiatement après, une décharge d'une violence extrême éclatait sur une étendue supérieure à 1<sup>km</sup>, comprenant le village entier.

Sur la plus grande étendue de Tissey et sur tous les points à la fois des gerbes de feu jaillirent du sol. Au-dessus d'un bassin alimenté par une nappe d'eau souterraine, la décharge présenta la forme d'une boule trois fois grosse comme la tête et nettement séparée de la surface de l'eau.

Au même instant, un journalier, arrêté dans une grange à plus de 100<sup>m</sup> du bassin, vit passer sur la rue, à une distance du sol égale à la hauteur d'un homme de taille moyenne, un globe de feu de la grosseur de la tête. L'apparition du globe était, dit-il, distincte de la perception de l'éclair général qu'il vit encore un temps infiniment court, mais sensible, après le globe de feu.

La décharge a fondu, en dehors du village, sur une longueur de 15<sup>m</sup> environ, un fil de fer, tendu sur une meule de paille par deux grosses pierres, et il y a déterminé un commencement d'incendie, rapidement éteint par la pluie. Le sol a été labouré sur 2<sup>m</sup> ou 3<sup>m</sup> de longueur et 5<sup>cm</sup> environ de profondeur aux endroits où les extrémités du fil entraînées par les pierres sont tombées.

La décharge a été suivie d'une pluie torrentielle accompagnée de grêle et de neige.

Les faits précédents montrent que l'apparition de foudre globulaire n'est pas due à la position de l'observateur par rapport à un éclair en zigzag.

Le rapprochement du cas actuel d'un autre observé près de Strasbourg vers 1869, au-dessus du Rhin, et relaté par Ch. Hugueny, montre la similitude des circonstances et l'existence de nappes d'eau au-dessous des points où l'on a signalé la foudre globulaire.

HYDROLOGIE. — *Sur le déplacement de sources thermales à la Roosevelt-Dam (Arizona)*. Note de M. E.-A. MARTEL, présentée par M. L. De Launay.

Au cours du voyage autour des États-Unis, dirigé d'août à octobre 1912 par le professeur W. Morris Davis de (l'Université d'Harvard), et auquel la Société de Géographie de New-York avait gracieusement invité une quarantaine de représentants des Sociétés de Géographie d'Europe, j'ai eu l'occasion de faire les observations ci-après au nouveau grand barrage de la Roosevelt-Dam.

On sait que, construite au confluent de la Salt-River et de son affluent le Tonto-Creek, cette digue a créé un lac artificiel de  $1584841002\text{m}^3$  ( $1284000$  acres-pieds de  $1234\text{m}^3, 33$ ) qui assure l'irrigation des ci-devant déserts de l'Arizona, à l'est de la ville de Phœnix, capitale de cet État.

Le barrage a  $1017$  pieds ( $310\text{m}$ ) de longueur au sommet, et  $284$  pieds de hauteur maximum ( $86\text{m}, 56$ ), plus  $36$  pieds ( $10\text{m}, 97$ )<sup>(1)</sup> de fondations dans les graviers de la Salt-River, recouvrant les quartzites rouges du sous-sol. Il a été inauguré le 18 mars 1911.

A la date du 5 octobre 1912, après un an et demi de service, les blocs d'arkose et le ciment dont il est fait laissent filtrer un peu d'eau, principalement vers le côté gauche. Cette eau dépose sur les gradins extérieurs du barrage des concrétions, qui forment déjà sur la face horizontale de ces gradins de petites cuvettes serpentiformes ou *gours*, absolument identiques aux formations concrétionnées en bassins des rivières souterraines, de certaines sources chaudes, des geysers et des cascades à tufs.

A l'aval du barrage, sur les deux rives, mais en bien plus grand nombre sur la rive gauche, il y a des sources chaudes abondantes d'apparence sulfureuse (d'après leur odeur et leur irrisation), qui sourdent des fissures de l'arkose. Cette roche est relevée, par un pendage au nord-est, en sens

---

(<sup>1</sup>) Chiffres fournis sur place par M. W.-Th. Lee, géologue de l'U. S. Geol. Survey et par les ingénieurs de l'ouvrage.



opposé du courant de la Salt-River, de façon à contrebouter naturellement le barrage. Il y a au moins une dizaine d'émergences sur la rive gauche, à quelques mètres au-dessus du sentier qui la suit, et bien en dessous de la route de voitures, et deux principales sur la rive droite. Toutes se trouvent en amont d'une intrusion de roches noires éruptives. Ces sources ont jailli là dès le printemps de 1911, immédiatement après l'achèvement complet du barrage et le remplissage de son réservoir. Il est clair qu'elles résultent du déplacement des sources chaudes qui existaient, avant les travaux, à moins de 1<sup>km</sup> à l'amont, vers le confluent de la Salt-River et du Tonto-Creek. C'est bien évidemment l'augmentation de pression (2<sup>atm</sup> à 5<sup>atm</sup>)<sup>(1)</sup> exercée par l'eau du réservoir sur les griffons primitifs, qui a fait chercher et trouver aux eaux thermales un échappement ascensionnel en aval de l'obstacle, parmi les fissures de l'arkose (surmontée d'ailleurs d'une lentille de calcaire carbonifère).

L'intérêt de ce fait est de démontrer la nature des perturbations que la création d'un lac artificiel peut apporter dans la circulation et le régime des eaux souterraines en terrain fissuré.

Le 5 octobre 1912, j'ai trouvé, comme température des sources chaudes dont il s'agit, 37° C. pour les plus proches du barrage (à moins de 100<sup>m</sup> de distance) et 49°, 50° et 51° C. pour les plus éloignées (à 0<sup>km</sup>, 500). Il semblerait donc que, pour les plus rapprochées, il y ait mélange avec l'eau du réservoir.

Cette conséquence de l'édification de la Roosevelt-Dam devra être prise en sérieuse considération dans la discussion actuellement pendante au sujet du grand barrage projeté sur le Rhône, à Génissiat, en aval de Bellegarde. Je rappelle, en effet, qu'on a reconnu l'existence, en amont de Génissiat, de 14 sources dans les parois du cañon du Rhône et de plusieurs autres dans le lit même du fleuve<sup>(2)</sup>, sortant toutes de fissures du calcaire urgonien. Il est certain que, dans cette roche, la circulation d'eau souterraine est encore à l'œuvre, *même en dessous du niveau du fleuve*, et qu'il serait particulièrement dangereux d'exaspérer des affouillements futurs, en réalisant une surcharge d'eau de 7<sup>atm</sup> par une retenue de 70<sup>m</sup> de hauteur (101<sup>m</sup> avec les fondations).

(1) Selon la profondeur d'eau qu'on réalise dans le réservoir et qui atteint de 18<sup>m</sup> à 52<sup>m</sup> en moyenne.

(2) *Société d'Agriculture de Lyon*, Conférence du 8 novembre 1911; *Société de Géographie de Paris*, Conférence du 19 avril 1912, et *Journal officiel* du 25 avril; *Comptes rendus*, 2 janvier 1912; *La Nature*, 17 février 1912, etc.

Le déplacement des sources thermales de la Salt-River, consécutif à la construction de la Roosevelt-Dam, est un sérieux argument de plus en faveur de la nécessité d'édifier, en travers du Rhône, deux barrages de hauteur restreinte au lieu d'un seul de trop grande élévation.

Il faut ajouter que, dans le tunnel de décharge établi à droite de la Roosevelt-Dam pour régler la distribution de l'eau, les effets de l'érosion ont dépassé toutes les prévisions : on a dû, après coup, pourvoir le radier et les parois d'un revêtement particulièrement résistant.

M. GANDILLOT adresse une Communication intitulée : *Note sur l'emploi de la voile.*

(Renvoi à l'examen de la Commission d'Aéronautique.)

A 5 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

Ph. v. T.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1912.

*Flore générale de l'Indo-Chine*, publiée sous la direction de H. LECOMTE; rédacteur principal : F. GAGNEPAIN; t. IV, fasc. 1 : *Eriocolaunacées*, par H. LECOMTE, *Cypéracées*, par E.-G. CAMUS. Fasc. 2 : *Cypéracées* (suite), par E.-G. CAMUS. Paris, Masson et C<sup>ie</sup>, novembre 1912; 2 fasc. in-8°. (Présenté par M. Mangin.)

*Atlas météorologique pour l'année 1911, d'après vingt-cinq stations françaises*, par G. EIFFEL, avec la collaboration de CH. GOUTEREAU. Paris, J. Mourlot, 1912; 1 étui in-4° contenant 4 fascicules. (Présenté par M. VIOLLE. Hommage de l'auteur.)

M. P. FRANCOTTE fait hommage à l'Académie d'un exemplaire des Mémoires qu'il a publiés. 2 fasc. in-4° et 12 fasc. in-8°.

*Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine*, publié par M. ST.-C. HEPITES; 1<sup>re</sup> année, n° 1, paru le 10 décembre 1912. Bucarest; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

*Matériaux pour la Carte géologique de la Suisse*; 2<sup>e</sup> série, livraisons 36, 37, 38, 39 et Cartes spéciales n° 65, 68. Berne, A. Francke, 1912; 4 fasc. in-4° et 2 feuilles in-plano. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

*Projet de programme d'un cours d'Hygiène industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, et Travaux et Titres de M. MARBOUTIN*. Paris, Charles Delagrave, s. d.; 1 fasc. in-8.

*Notice sur les Travaux scientifiques de M. PIERRE BRETEAU*. Paris, Gauthier-Villars, 1911; 1 fasc. in-4°.

*Annales de l'Institut océanographique* (Fondation Albert 1<sup>er</sup>, Prince de Monaco), publiées sous la direction de M. L. JOUBIN; t. V, fasc. 3.

*Mission Gruvel sur la Côte occidentale d'Afrique* (1909-1910) : *Mollusques marins*, par Ph. DAUTZENBERG; *Terrestres*, par L. GERMAIN; *Comestibles ou industriels*, par A. GRUVEL. — Fasc. IV : *Recherches sur la formation des habitudes, le sens des couleurs et la mémoire chez les poissons*, par ROMUALD MINKIEWICZ. Paris, Masson et C<sup>ie</sup>, 1912; 2 fasc. in-4°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)



## ERRATA.

(Séance du 25 novembre 1912.)

Note de M. G. Bigourdan. Cinquième liste de nébuleuses découvertes à l'Observatoire de Paris :

Les numéros 528, 537 à 544 et 546 à 559 forment double emploi : ces objets avaient déjà figuré dans une liste antérieure.

(Séance du 9 décembre 1912.)

Note de M. Lémeray, Sur un théorème de M. Einstein :

(Page 1227, ligne 4 à ligne 10, *supprimer* le passage commençant par « En appliquant... » et finissant à « ... théorie de Ritz ».